

Synthesen von 3-Aza-pyrylium-,
3-Aza-thiapyrylium- und
3.5-Diaza-pyryliumsalzen
ESR-spektroskopische Untersuchungen
an Aza-pyrylen und Aza-thiapyrylen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

eingereicht dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

NORBERT FRISCHE

aus Osnabrück

Marburg/Lahn 1976

Druck: Mauersberger, Marburg

Synthesen von 3-Aza-pyrylium-,
3-Aza-thiapyrylium- und
3.5-Diaza-pyryliumsalzen
ESR-spektroskopische Untersuchungen
an Aza-pyrylen und Aza-thiapyrylen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

eingereicht dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

NORBERT FRISCHE

aus Osnabrück

Marburg/Lahn 1976

Druck: Mauersberger, Marburg



Von dem Fachbereich Chemie der
Philipps-Universität Marburg/Lahn

als Dissertation angenommen am : 14.6.1976

Tag der mündlichen Prüfung : 23.6.1976

Berichterstatter : Professor Dr. F.W. Steuber

Mitberichterstatter : Professor Dr. H.G. Aurich

Hinweise:

In der vorliegenden Arbeit sind die Verbindungen durchlaufend mit doppelt unterstrichen arabischen Zahlen bezeichnet.

Die hochgestellten arabischen Zahlen beziehen sich auf das Literaturverzeichnis am Ende der Arbeit.

In den Formelbildern wird für den unsubstituierten Phenylkern das Symbol Ph, für die tert.-Butylgruppe + verwendet.

Abkürzungen:

DMSO : Dimethylsulfoxid
DME : Dimethoxyäthan
DMF : Dimethylformamid
HMPT : Hexamethylphosphorsäuretriamid

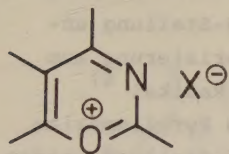
I.	<u>Einleitung und Problemstellung</u>	1
II.	<u>3-Aza-pyryliumsalze</u>	7
1.	Synthesemöglichkeiten	7
2.	Darstellung der Chalkone	11
3.	Darstellung der β -Halogenketone	13
4.	Darstellung der 4H-1.3-Oxaziniumsalze	16
5.	Darstellung der 4H-1.3-Oxazine	17
6.	Darstellung der 3-Aza-pyryliumsalze	20
7.	3-Aza-pyryle	24
7.1	Darstellung der Radikale	24
7.2	Kopplungskonstanten und Spindichtevertellung im 2.4.6 - Triphenyl-3-aza-pyryl	29
7.3	Zuordnung von Kopplungskonstanten im 2.4.6 - Triphenyl-3-aza-pyryl und Vergleich mit dem 2.4.6 - Triphenylpyryl	42
7.4	3-Aza-pyryle durch Reduktion in anderen Lösungsmitteln	45
7.5	Reduktionsversuche von 3-Aza-pyryliumsalzen mit aliphatischen und funktionellen Gruppen	47
8.	Darstellung von 3-Aza-thiapyryliumsalzen	49
9.	3-Aza-thiapyryle	50
9.1	Darstellung der Radikale	50
9.2	Kopplungskonstanten und Spindichtevertellung im 2.4.6 - Triphenyl-3-aza-thiapyryl	53
III.	<u>5.6 - Tetramethylen-3-aza-pyryliumsalze</u>	58

1.	Darstellung der 5.6 - Tetramethylen-3-aza-thiopyrone-(4)	58
2.	Reaktionen der 5.6 - Tetramethylen-3-aza-thiopyrone-(4)	60
2.1	Umsetzung mit Alkylierungsmitteln	60
2.2	Umsetzung mit Malonsäuredinitril	64
2.3	Umsetzung mit Aminen	65
3.	Darstellung von 5.6 - Tetramethylen-3-aza-thiapyryliumsalzen	66
4.	Reduktion von 2.4-substituierten-5.6-Tetramethylen-3-aza-pyrylium- und -thiapyryliumsalzen	69
5.	Zusammenfassung der ESR-spektroskopischen Untersuchungen an 3-Aza-pyrylen sowie 3-Aza-thiapyrylen und Vergleich mit Pyrylen und Thiapyrylen	73
IV.	<u>3.5-Diaza-pyryliumsalze</u>	76
1.	Darstellung	76
2.	Reaktionen der 3.5-Diaza-pyryliumsalze	79
3.	Reduktion von 3.5-Diaza-pyryliumsalzen	81
3.1	Reduktion mit Zn in Nitrilen und Mg in DMF	82
3.2	Spindichteverteilung im 2.4.6 - Triphenyl-3.5-diaza-pyryl und Vergleich mit den Systemen 3-Aza-pyryl und Pyryl	86
V.	<u>Zusammenfassung</u>	88
VI.	<u>Experimenteller Teil</u>	90
1.	Vorbemerkungen	90
2.	Erzeugung der Radikale	91

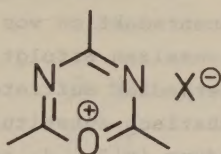
	Seite
3. Darstellung der Chalkone <u>32</u>	92
4. Darstellung der β -Halogenketone <u>33</u>	93
5. Darstellung der 4H-1.3-Oxaziniums Salze <u>23</u>	95
6. Darstellung der 4H-1.3-Oxazine <u>24</u>	95
7. Darstellung der 3-Aza-pyrylium-tetrafluoroborate <u>25</u>	97
8. Darstellung der 3-Aza-pyrylium-perchlorate <u>38</u>	97
9. Darstellung der 3-Aza-thiapyryliums Salze <u>40</u>	99
10. Darstellung der 5.6-Tetramethylen-3-azathiopyrone <u>17</u>	99
11. Darstellung der 5.6-Tetramethylen-3-azapyryliums Salze <u>48</u>	100
12. Darstellung der 5.6-Tetramethylen-3-azapyryliums Salze <u>49</u>	102
13. 3-Benzoylamino-1-mercapto-4-cyan-5.6.7.8-tetrahydro-isochinolin <u>52</u> a 3-Pivaloylamino-1-mercapto-4-cyan-5.6.7.8-tetrahydro-isochinolin <u>52</u> b	103
14. 5.6-Tetramethylen-4-piperidinyl-(1)-2-phenyl-3-aza-pyrylium-tetrafluoroborat <u>54</u> 5.6-Tetramethylen-4-morpholidinyl-(1)-2-phenyl-3-aza-pyrylium-tetrafluoroborat <u>53</u> 5.6-Tetramethylen-4-pyrrolidinyl-(1)-2-phenyl-3-aza-pyrylium-tetrafluoroborat <u>55</u>	104
15. Darstellung der 5.6-Tetramethylen-3-azathiapyrylium-perchlorate <u>57</u>	105
16. Darstellung der 3.5-Diaza-pyryliums Salze <u>60</u>	106
17. Darstellung des 2.4.6 - Triphenyl-s-triazins <u>65</u> a	107
VII. <u>Literaturverzeichnis</u>	108

I. Einleitung und Problemstellung

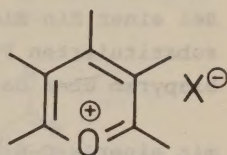
3-Aza-pyryliumsalze 1 und 3,5-Diaza-pyryliumsalze 2 - Verbindungsklassen, die erst in neuerer Zeit näher untersucht worden sind - stellen wie die Pyryliumsalze 3



1



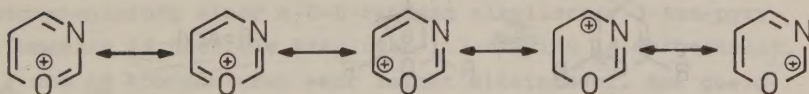
2



3

Heterocyclen mit sechs π -Elektronen dar.

Analog den Pyryliumsalzen 3 ¹⁾ zeigen auch die Verbindungsklassen 1 und 2 eine ausgeprägte Reaktivität gegenüber nucleophilen Angriffen, wie die wichtigsten mesomeren Grenzformen für 1 verdeutlichen.



Die Umsetzung mit Ammoniak z.B. führt bei 1 zu den Pyrimidinen ²⁾ und bei 2 zu den entsprechenden s-Triazinen ²⁾³⁾.

Mit Hydrosulfid reagieren 3-Aza-pyryliumsalze 1 analog den Pyryliumsalzen 3 über eine offenkettige

Form zu den 3-Aza-thiapyryliumsalzen 4).

Eine solche Umsetzung ist bei 3.5-Diaza-pyryliumsalzen unbekannt.

Neben der Fähigkeit, elektrophile Reaktionen einzugehen, zeigen Pyryliumsalze 3 gegenüber geeigneten Reduktionsmitteln ein oxidatives Verhalten.

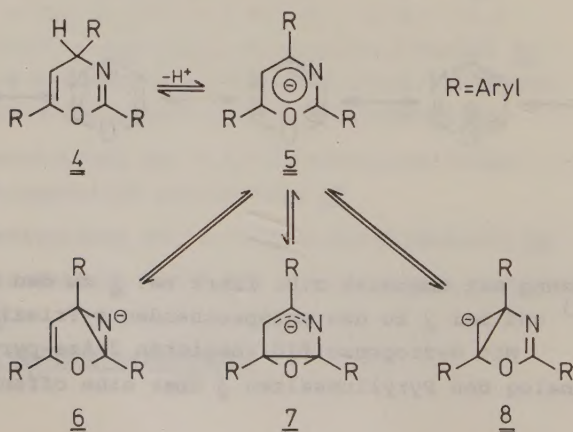
In einer Zwei-Elektronenreduktion resultieren dabei 4H-Pyrane 5).

Bei einer Ein-Elektronenreduktion von in 4-Stellung unsubstituierten Pyryliumsalzen erfolgt Dimerisierung zum Bispyran über das intermediär auftretende Radikal 6).

Aliphatisch substituierte Pyryliumsalze mit einer α -C-H - Bindung in 2-, 4- oder 6-Stellung werden durch Abspaltung eines Protons zu Methylenpyranen oder unter H-Abstraktion aus den Radikalen zu Aethanderivaten umgesetzt ⁷⁾⁸⁾.

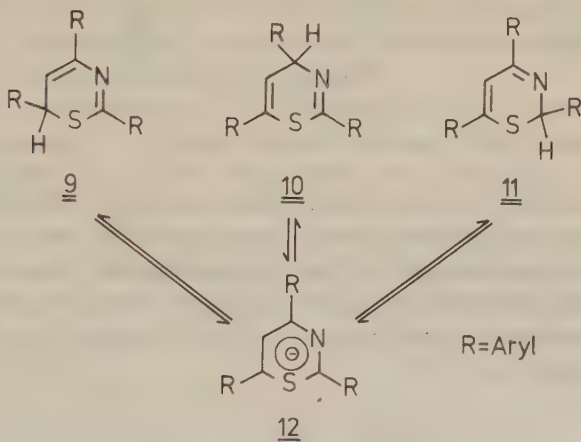
Bei aryl- oder tert.-butyl-substituierten Pyryliumsalzen entstehen in einer Ein-Elektronenreduktion stabile Radikale. Diese Stabilität kann auf der einen Seite einem mesomeren, auf der anderen Seite einem sterischen Effekt zugeschrieben werden.

R.R. Schmidt ⁹⁾ stellte aus den substituierten 4H-1.3-Oxazinen 4 bei minus 78 °C in THF durch Deprotonierung mit n-Butyllithium oder tert.-Butyllithium die entsprechenden Oxazinyll-Anionen 5 her.



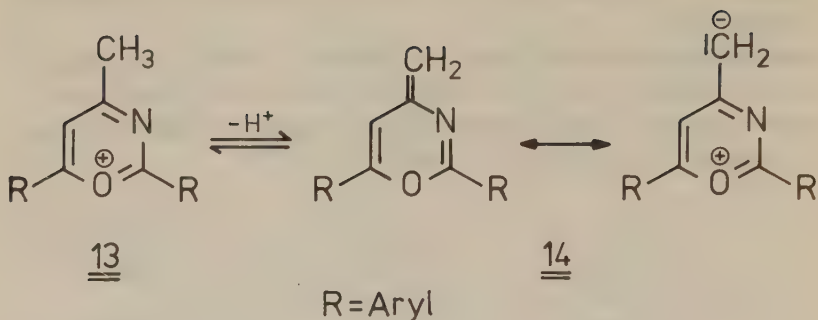
Er gelangte so zu einem elektronisch destabilisierten, heterocyclischen 8π -System, für das er die valenzisomeren Formen 6 - 8 postulierte und durch Protonierung nachweisen konnte 9).

Ebenfalls durch Einwirkung von starken Basen können aus den 1.3-Thiazinen 9 - 11 unterhalb von minus 100 °C die entsprechenden 1.3-Thiazinyl-Anionen 12 erhalten werden, die in Lösung im wesentlichen stabil sind ¹⁰⁾.

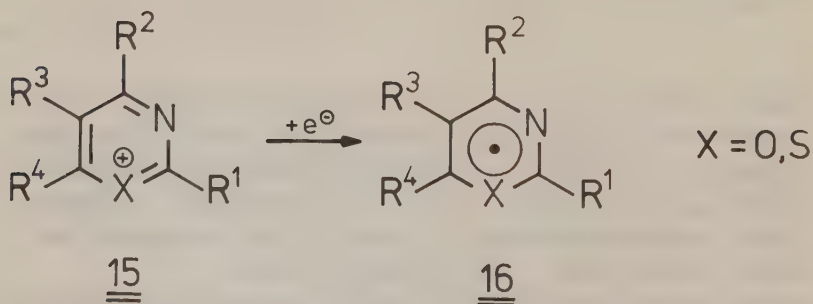


Schon früher hatten R.R. Schmidt und Mitarbeiter ¹¹⁾ durch Deprotonierung einer α -C-H-Bindung alkylierter 3-Aza-pyryliumsalze 13 neutrale Alkyliden-1.3-oxazine 14 dargestellt. 13 und 14 kondensieren sehr leicht miteinander. Bei geeigneten Versuchsbedingungen - Ausschluß von Sauerstoff und tiefen Temperaturen - ist 14 jedoch stabil.

Die beiden zuletzt beschriebenen Deprotonierungsreaktionen sind formal einer Zwei-bzw. Ein-Elektronenreduktion von 3-Aza-pyryliumsalzen an die Seite zu stellen.



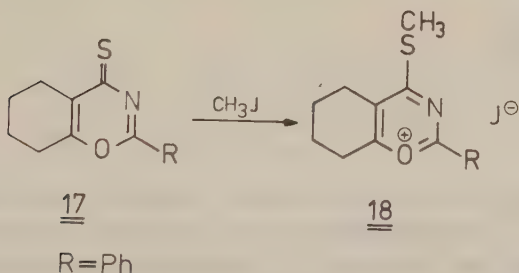
Der erste Teil dieser Arbeit hatte zum Ziel, durch eine Ein-Elektronenreduktion von 3-Aza-pyrylium- und 3-Aza-thiapyryliumsalzen 15 zu den entsprechenden 3-Aza-pyrylen bzw. 3-Aza-thiapyrylen 16 zu gelangen, einer Klasse von Neutralradikalen, die bisher in der Literatur noch nicht beschrieben ist.



Mit Hilfe der ESR-Spektroskopie und quantenmechanischer Näherungsverfahren sollten dann Aussagen über die Spindichteverteilung in diesem System gemacht werden. Von besonderem Interesse war dabei der Einfluß des Heteroatoms Stickstoff im Vergleich zu den entsprechenden Pyrylen und Thiapyrylen.

In diesem Zusammenhang war es notwendig, die in der Literatur beschriebenen 3-Aza-pyrylium- und 3-Aza-thiapyrylium-salze durch selektive Deuterierung und Einführung von geeigneten Substituenten so zu verändern, daß zum einen "stabile" Radikale und zum anderen interpretierbare ESR-Spektren erhalten wurden.

S. Hünig und K. Hübner ¹²⁾ synthetisierten aus 1-Morpholinocyclohexen-1 und Benzoylisothiocyanat das 3-Aza-thiopyron 17 und daraus mit Methyljodid das 3-Aza-pyrylium-salz 18.



Im zweiten Teil dieser Arbeit sollten Reaktionen sowohl mit 17 als auch mit 18 oder ähnlichen Verbindungen durchgeführt werden, um auf diesem Wege zu neuartig substituierten 3-Aza-pyrylium- und 3-Aza-thiapyryliumsalzen zu gelangen.

Von Interesse war auch hier das Verhalten gegenüber Reduktionsmitteln.

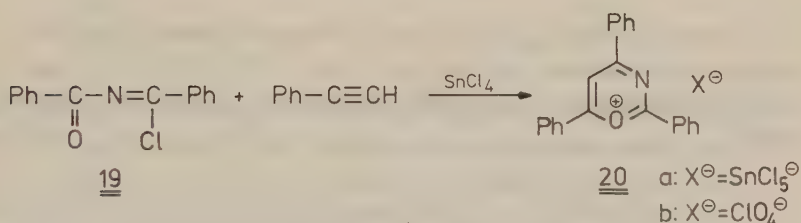
3.5-Diaza-pyryliumsalze 2 sind präparativ leicht zugängliche aber verhältnismäßig instabile Verbindungen. Ihre Reaktivität in verschiedenen Lösungsmitteln gegenüber verschiedenen Reduktionsmitteln wird im dritten Teil dieser Arbeit behandelt.

II. 3-Aza-pyryliumsalze

1. Synthesemöglichkeiten

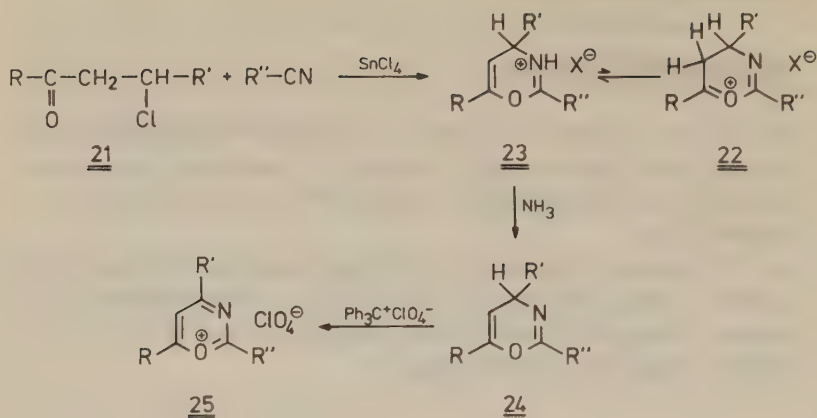
Der erste bekannte Vertreter 18 dieser Verbindungsklasse wurde von S. Hünig und K. Hübner ¹²⁾ aus dem 3-Aza-thiopyron 17 mit Methyljodid hergestellt, wie auf Seite 5 beschrieben.

R. R. Schmidt ²⁾ erhielt durch Umsetzung von N-Benzoyl-benzimidchlorid 19 mit Phenylacetylen und Zinntetrachlorid in absol. Chloroform bei tiefer Temperatur das 2.4.6 - Triphenyl-3-aza-pyryliumsalz 20 a.

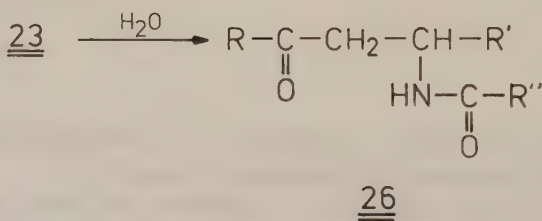


20 a konnte in absol. Acetonitril mit Natriumperchlorat in das Perchloratsalz 20 b überführt werden ²⁾.

Gesättigte β-Chlorketone 21 reagieren mit Nitrilen und Zinntetrachlorid zu Komplexen, die nicht als 4.5-Dihydro-3-aza-pyryliumsalze 22, sondern als tautomere 4H-1.3-Oxaziniumsalze 23 vorliegen ²⁾¹³⁾, aus denen wäßr. Ammoniak die entsprechenden 4H-1.3-Oxazine 24 bei Raumtemperatur freisetzt. Aus 24 kann durch Einwirkung von äquimolaren Mengen Tritylperchlorat in absol. Acetonitril das 3-Aza-pyryliumsalz 25 isoliert werden ¹⁴⁾.

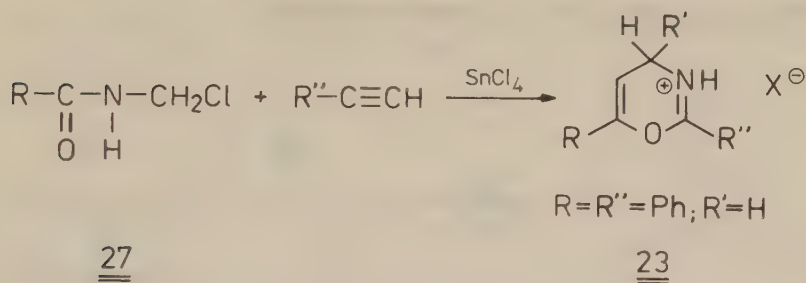


Die Hydrolyse von 23 führt zum bekannten β -Benzoylamino- β -phenyl-propiophenon 26, falls $\text{R} = \text{R}' = \text{R}'' = \text{Ph}$ ²⁾¹⁵⁾, das durch Dehydratisierung wieder zum Oxazin cyclisiert werden kann.

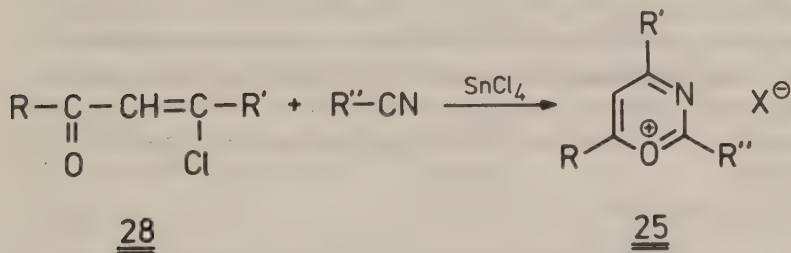


Diese Cyclisierung von 26, das auf anderem Wege synthetisiert wurde, stellte lange Zeit die einzige Möglichkeit dar, um zu den 4H-1,3-Oxazinen 24 zu gelangen ¹⁶⁾.

Ebenfalls zu den 4H-1.3-Oxaziniums Salzen 23 führt die Umsetzung der azalogen, gesättigten β -Chlor-carbonylverbindung 27¹⁷⁾ mit Phenylacetylen ²⁾, woraus sich auf die oben schon angegebene Weise die 4H-1.3-Oxazine 24 und daraus mit Tri-tylperchlorat die entsprechenden 3-Aza-pyryliumsalze 25 darstellen lassen ¹⁴⁾.



In Analogie zur Reaktion der N-Aroyl-aroylimidchloride 19 mit Arylacetylenen und Zinntetrachlorid können auch β -Chlor-vinyl-ketone 28 mit Arylnitrilen in Gegenwart von Zinn-tetrachlorid zu 3-Aza-pyryliumsalzen 25 in allerdings nur mäßigen Ausbeuten umgesetzt werden¹⁸⁾.

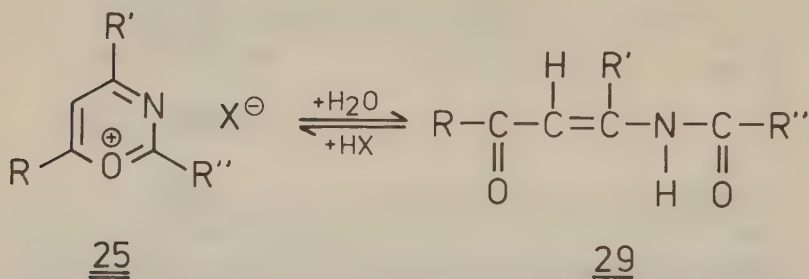


Die bisher beschriebenen Darstellungsmethoden von 3-Aza-pyryliumsalzen erlauben ausschließlich die Synthese aryl-substituierter Salze.

Bei der Hydrolyse von 3-Aza-pyryliumsalzen 25 entstehen sehr leicht β -Acylamino-vinyl-carbonyl-Verbindungen 29.

R.R. Schmidt, D. Schwille und U. Sommer¹⁹⁾

stellten nun auf anderem Wege diese Hydrolyseprodukte her und cyclisierten sie in saurem Medium zu 25.



Auf diese Weise ist es möglich, 3-Aza-pyryliumsalze mit aliphatischen, aromatischen und funktionellen Substituenten darzustellen¹⁹⁾.

Bei der Synthese von aryl-substituierten 3-Aza-pyryliumsalzen wurde in dieser Arbeit von den Chalkonen ausgegangen, aus denen sich durch Addition von Halogenwasserstoff die entsprechenden β -Halogenketone gewinnen ließen. Dieser Weg erwies sich in präparativer Hinsicht insofern als günstig, da die einzelnen Stufen befriedigende Ausbeuten lieferten.

2. Darstellung der Chalkone

Die Chalkone 32 sind durch Kondensation eines Aldehyds 31 und eines Methylketons 30 in alkalischem Medium zugänglich ²⁰⁾.

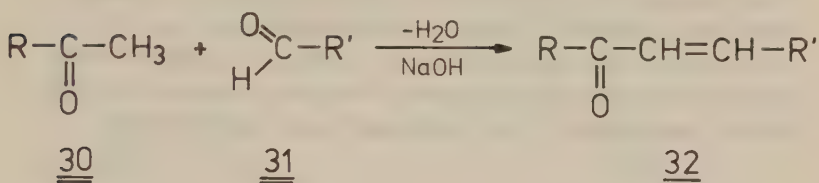


Tabelle 1

Aus Aldehyden und Ketonen dargestellte Chalkone 32.

Die Literaturhinweise beziehen sich auf die Synthese der Aldehyde bzw. Ketone.

	R	R'
a	Phenyl	Phenyl
b	Pentadeuterophenyl ²⁰⁾	Phenyl
c	Phenyl	Pentadeuterophenyl
d	Pentadeuterophenyl	Pentadeuterophenyl
e	Phenyl	p-Tolyl
f	p-tert.-Butyl-phenyl ²¹⁾	Phenyl
g	Phenyl	3.5-Di-tert.-butyl-phenyl ²²⁾
h	p-tert.-Butyl-phenyl	p-tert.-Butyl-phenyl
i	p-tert.-Butyl-phenyl	Pentadeuterophenyl
k	tert.-Butyl	tert.-Butyl

Die Verbindungen 32 b-k wurden analog 32 a hergestellt ²³⁾.

In Abhängigkeit von den Substituenten R und R' ergab sich eine unterschiedliche Reaktionsdauer. Während die Reaktionen bei 32 a-i exotherm und unter Kühlung bei Raumtemperatur in 2-4 Stunden beendet sind, muß bei 32 k 10 Stunden unter Rückfluß erhitzt werden.

Die Chalkone fallen entweder als kristalline Produkte oder als langsam kristallisierende Oele an.

In allen Fällen wurden sie vor ihrer Umsetzung zu den β -Halogenketonen aus Aethanol umkristallisiert und sorgfältig getrocknet. Die Ausbeuten lagen bei 40-95%.

3. Darstellung der β -Halogenketone

Die β -Halogenketone 33 wurden aus den entsprechenden Chalkonen 32 - s. Tabelle 1 - durch Addition von trockenem Halogenwasserstoff hergestellt.

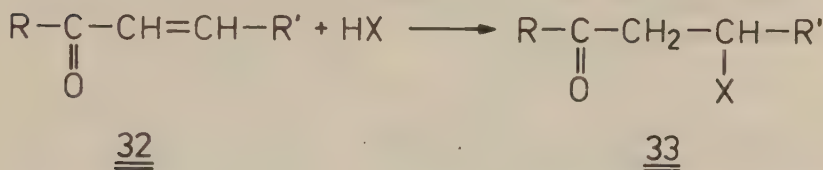


Tabelle 2

Aus Chalkonen dargestellte β -Halogenketone 33.

	R	R'	X
a	Phenyl	Phenyl	Cl
b	Pentadeuterophenyl	Phenyl	Cl
c	Phenyl	Pentadeuterophenyl	Cl
d	Pentadeuterophenyl	Pentadeuterophenyl	Cl
e	Phenyl	p-Tolyl	Cl
f	p-tert.-Butyl-phenyl	Phenyl	Cl
g	Phenyl	3.5-Di-tert.-butyl-phenyl	Cl
h	p-tert.-Butyl-phenyl	p-tert.-Butyl-phenyl	Cl
i	p-tert.-Butyl-phenyl	Pentadeuterophenyl	Cl
k	tert.-Butyl	tert.-Butyl	Br

Die Darstellung der Verbindungen 33 b-i erfolgte analog 33 a ²⁴⁾ in Eisessig.

Bei 33 k wurde trockenes Benzol als Lösungsmittel verwendet.

Wie bei der Darstellung der Chalkone konnte auch hier in

Abhängigkeit von den Substituenten R und R' eine unterschiedliche Reaktionsdauer beobachtet werden.

In einigen Fällen fiel das Produkt schon nach 20 Minuten, in anderen erst nach Tagen an. Es wurde entweder aus Aether oder Aethanol umkristallisiert.

Die Kontrolle des Deuterierungsgrades der betreffenden β -Halogenketone und der folgenden Synthesestufen erfolgte massenspektroskopisch.

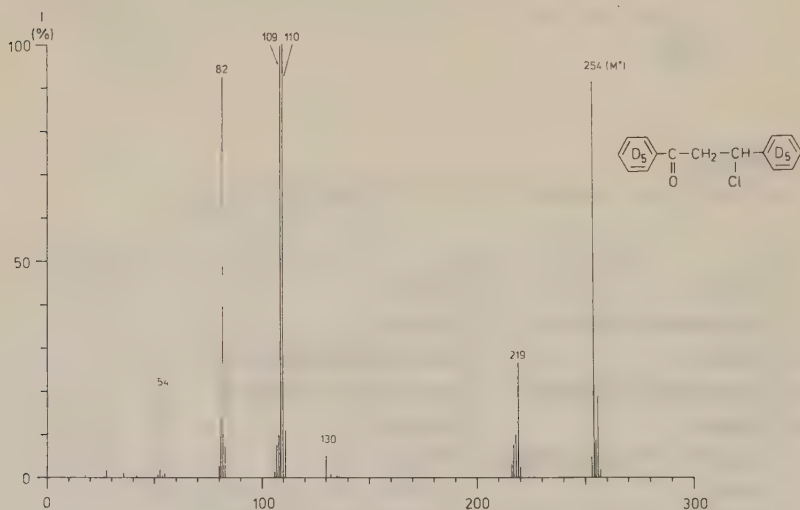


Abbildung 1

Massenspektrum von 33 d

Die in der Tabelle auf Seite 15 nicht aufgeführten prominenten Peaks bei $m/e = 51$ bzw. 54, 77 und 82 entsprechen den Fragmenten C_4H_3 , C_4D_3 , C_6H_5 und C_6D_5 .

Charakteristische Peaks für Ionen, die ein Chloratom enthalten und um zwei Masseneinheiten höher erscheinen, sind in der Tabelle nicht angeführt.

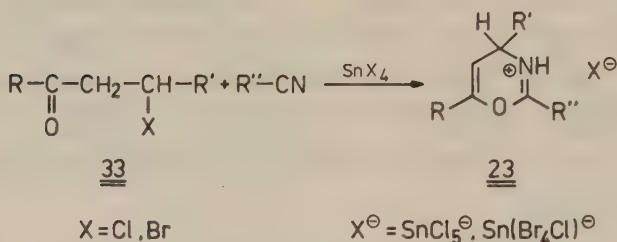
Tabelle 3

Auswertung der Massenspektren 5 a-d

	M^+	m/e			
a	244	209 M - Cl	125 Ph - CHCl	105 Ph-CO	104 Ph-C ₂ H ₃
b	249	214 M - Cl	125 Ph - CHCl	110 (D ₅)-Ph-CO	104 Ph-C ₂ H ₃
c	249	214 M - Cl	130 (D ₅)-Ph - CHCl	105 Ph-CO	109 (D ₅)-Ph-C ₂ H ₃
d	254	219 M - Cl	130 (D ₅)-Ph - CHCl	110 (D ₅)-Ph-CO	109 (D ₅)-Ph-C ₂ H ₃

4. Darstellung der 4H-1.3-Oxaziniumssalze 23

Die 4H-1.3-Oxaziniums-salze 23 wurden aus äquimolaren Mengen β -Halogenketon, Zinn-tetrachlorid oder -bromid und Nitril in absol. Chloroform bei Raumtemperatur hergestellt.



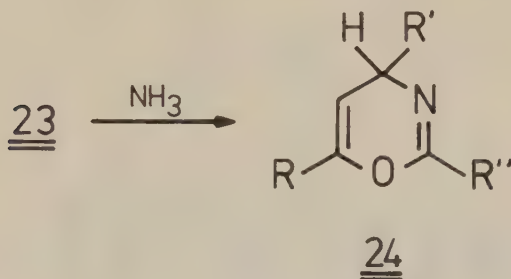
Die β -Chlorketone 33 a-i reagieren sowohl mit SnCl_4 , als auch mit SnBr_4 , in etwa 30 - 60 Minuten.

Das β -Bromketon 33 k reagierte weder mit dem einen noch mit dem anderen Reagenz. Ebenso konnte beim Einsatz aliphatischer statt aromatischer Nitrile kein Erfolg erzielt werden. Dieses Ergebnis stimmt mit den Beobachtungen von R.R. Schmidt überein.

Da die Salze 23 im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter von Interesse waren und sie zudem häufig als sehr hygroskopische Verbindungen anfielen, wurden sie gleich zu den entsprechenden 1.3-Oxazinen umgesetzt.

5. Darstellung der 4H-1.3-Oxazine

Die auf Seite 16 beschriebenen 4H-1.3-Oxaziniumsalze 23 wurden mit konz. Ammoniak in die 4H-1.3-Oxazine 24 übergeführt und aus Aethanol umkristallisiert.



In Tabelle 4 auf Seite 18 sind die so gewonnenen Verbindungen 24 zusammengestellt.

4H-1.3-Oxazine zeigen C=C-Valenzschwingungen im Bereich von 1680-1695/cm²⁵⁾.

Bei der massenspektroskopischen Untersuchung weisen die Produkte 24 charakteristische Bruchstücke auf.

Der Hauptpeak ist immer dem Fragment zuzuordnen, welches aus der Abspaltung von R''-CN aus M⁺ entsteht²⁶⁾.

Das um zwei Masseneinheiten tiefer auftretende Ion muß der Eliminierung von R''-CO aus M⁺ zugeschrieben werden.

Ebenfalls eindeutige Bruchstücke bilden sich durch Abspaltung von R''-CN und R aus M⁺. Daneben treten die Ionen R-CO, R'-CN, R''-CN und R''-CO auf.

Tabelle 5 auf Seite 19 zeigt die typischen Peaks für einige 4H-1.3-Oxazine 24.

Tabelle 4

Dargestellte 4H-1.3-Oxazine 24.

	R	R'	R''
a	Phenyl	Phenyl	Phenyl
b	Pentadeuterophenyl	Phenyl	Phenyl
c	Phenyl	Pentadeuterophenyl	Phenyl
d	Pentadeuterophenyl	Pentadeuterophenyl	Phenyl
e	Phenyl	p-Tolyl	Phenyl
f	p-tert.-Butyl-phenyl	Phenyl	p-tert.-Butyl-phenyl
g	Phenyl	3.5-Di-tert.-butyl-phenyl	Phenyl
h	Phenyl	Phenyl	3.5-Di-tert.-butyl-phenyl
i	Phenyl	Phenyl	Thienyl-(2)
k	Pentadeuterophenyl	Pentadeuterophenyl	Thienyl-(2)
l	Phenyl	Phenyl	p-Anisyl

Tabelle 5

Auswertung der Massenspektren 24 a-e und k

M^+		m/e				
a	311	208 M - (Ph-CN)	206 M - (Ph-CO)	131 C_9H_7O	105 Ph-CO	103 Ph-CN
b	316	213 M - (Ph-CN)	211 M - (Ph-CO)	131 C_9H_7O	110 (D_5)-Ph-CO	103 Ph-CN
c	316	213 M - (Ph-CN)	211 M - (Ph-CO)	136 $C_9H_2D_5O$	105 Ph-CO	108 (D_5)-Ph-CN
d	321	218 M - (Ph-CN)	216 M - (Ph-CO)	136 $C_9H_2D_5O$	110 (D_5)-Ph-CO	108 (D_5)-Ph-CN
e	325	222 M - (Ph-CN)	220 M - (Ph-CO)	145 $C_{10}H_9O$	105 Ph-CO	117 CH_3 -Ph-CN
k	327	218 M - (C_4H_3S -CN)	216 M - (C_4H_3S -CO)	136 $C_9H_2D_5O$	110 (D_5)-Ph-CO	108 (D_5)-Ph-CN

6. Darstellung der 3-Aza-pyryliumsalze

Die 3-Aza-pyryliumsalze 25 wurden, wie auf Seite 7 beschrieben, aus den 4H-1.3-Oxazinen 24 durch Hydrid - Abspaltung in absol. Acetonitril bei Raumtemperatur in befriedigender Ausbeute dargestellt ¹⁴⁾.

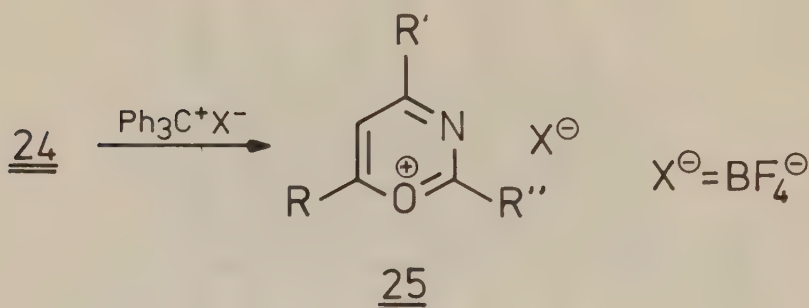


Tabelle 6 auf Seite 21 zeigt die synthetisierten Salze 25.

Als Hydridakzeptor wurde allerdings nicht das Tritylperchlorat, sondern das Trityltetrafluoroborat eingesetzt, weil sich die Tetrafluoroborate von 25 besser lösen als die entsprechenden Perchlorate.

Die 3-Aza-pyryliumsalze 25 sind unter massenspektroskopischen Bedingungen recht instabil. Die relativen Intensitäten der M^+ -Peaks liegen bei etwa 1%, wenn sie überhaupt auftreten.

Die Spektren sind nur schwer zu interpretieren. Es treten aber charakteristische Bruchstücke auf, s. Tabelle 7 auf Seite 22, die die Kontrolle der Deuterierung zulassen.

Tabelle 6

Hergestellte 3-Aza-pyryliumsalze 25.

	R	R'	R''
a	Phenyl	Phenyl	Phenyl
b	Pentadeuterophenyl	Phenyl	Phenyl
c	Phenyl	Pentadeuterophenyl	Phenyl
d	Pentadeuterophenyl	Pentadeuterophenyl	Phenyl
e	Phenyl	p-Tolyl	Phenyl
f	p-tert.-Butyl-phenyl	Phenyl	p-tert.-Butyl-phenyl
g	Phenyl	3.5-Di-tert.-butyl-phenyl	Phenyl
h	Phenyl	Phenyl	3.5-Di-tert.-butyl-phenyl
i	Phenyl	Phenyl	Thienyl-(2)
k	Pentadeuterophenyl	Pentadeuterophenyl	Thienyl-(2)
l	Phenyl	Phenyl	p-Anisyl

Tabelle 7

Charakteristische Bruchstücke der Massenspektren 25 a-d und k

	M^+	m/e			
a	310	273 M - (Ph-CO) + BF ₃		105 Ph-CO	103 Ph-CN
b	315	278 M - (Ph-CO) + BF ₃	110 (D ₅) - Ph-CO	105 Ph-CO	103 Ph-CN
c	315	278 M - (Ph-CO) + BF ₃	108 (D ₅) - Ph-CN	105 Ph-CO	103 Ph-CN
d	320	283 M - (Ph-CO) + BF ₃	110 (D ₅) - Ph-CO	105 Ph-CO	108 (D ₅) - Ph-CN
k	326	283 M - (C ₄ H ₃ S-CO) + BF ₃	111 C ₄ H ₃ S-CO	110 (D ₅) - Ph-CO	109 C ₄ H ₃ S-CN

3-Aza-pyryliumsalze zeigen im Gegensatz zu den Pyrylium-salzen keine Fluoreszenz.

Die UV - Spektren wurden in abs. Acetonitril aufgenommen.

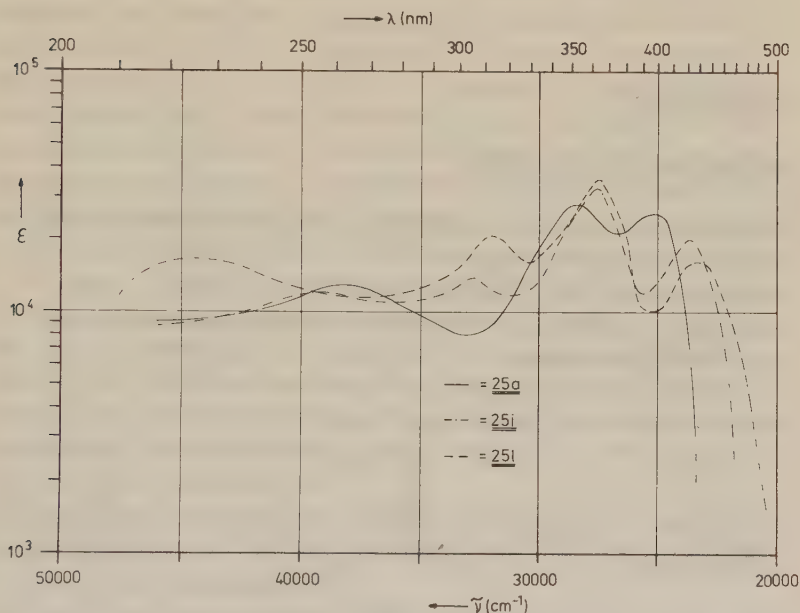


Abbildung 2

UV - Spektren von 25 a, i und l

	a 14)	i	l
$\lambda_{\max}$ (nm)	399 ; 352	422 ; 364 ; 307	429 ; 365 ; 312
log ϵ	4,42; 4,44	4,32; 4,51; 4,15	4,23; 4,58; 4,32

Die Verbindungen 25 i und 25 l erfahren gegenüber 25 a

bathochrome Verschiebungen von 23 bzw. 30 nm durch die Substituenten Thiophen bzw. p-Anisyl.

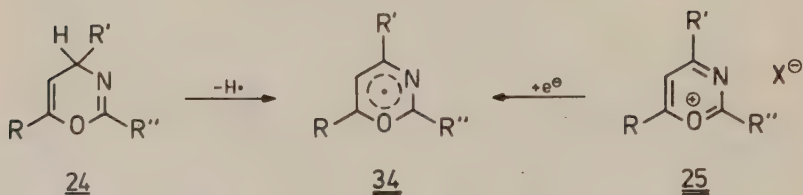
Das Salz 25 i ist rot im Unterschied zu den meisten anderen, die gelb sind.

7. 3-Aza-pyryle

7.1 Darstellung der Radikale

Grundsätzlich sollte es zwei Möglichkeiten geben, um zu 3-Aza-pyrylen zu gelangen.

Einerseits könnte 34 durch Dehydrierung von 4H-1.3-Oxazinen 24, andererseits durch eine Ein-Elektronenreduktion von 25 entstehen.



Trotz des Einsatzes verschiedener Dehydrierungsmittel, wie Schwermetalloxiden, Peroxiden, Hydrazinen und Luftsauerstoff in verschiedenen Lösungsmitteln bei verschiedenen Temperaturen konnte ein Radikal 34 aus 24 nicht erhalten werden.

Auch die Reduktion von 25 bereitete anfangs erhebliche Schwierigkeiten hinsichtlich der Auswahl des Lösungsmittels und eines geeigneten Reduktionsverfahrens.

Eine unerläßliche Voraussetzung bei allen Versuchen war die Abwesenheit auch nur geringster Spuren von Wasser,

da sonst fast augenblicklich Hydrolyse eintrat. Aus diesem Grunde wurden ausschließlich Lösungsmittel verwendet, die vorher sehr gründlich getrocknet wurden.

Die von D.H. Geske und A.H. Maki ²⁷⁾ in die ESR-Spektroskopie eingeführte elektrolytische Methode der Radikalerzeugung, die gegenüber der chemischen Reduktion mit Metallen einige Vorteile aufweist ²⁸⁾, führte in Acetonitril, DMF und DMSO, in denen sich die 3-Aza-pyryliumsalze mehr oder weniger gut lösen, trotz Variation der Temperatur zu keinem Erfolg. Die Ursache hierfür kann einerseits in den verwendeten Elektroden - Platin als Kathode und Kupfer als Anode - andererseits aber in einer zu geringen Radikalkonzentration in der Elektrolysezelle zu suchen sein.

Ebenso erfolglos blieb der Versuch, 3-Aza-pyryle durch Reduktion mit aromatischen Radikal-Anionen, wie die des Naphthalins, Anthracens und Phenanthrens herzustellen, von denen bekannt ist, daß sie auf Reaktionspartner größerer Elektronenaffinität ein Elektron unter Zurückbildung des diamagnetischen aromatischen Kohlenwasserstoffs übertragen können ²⁹⁾.

Da bei allen bisher beschriebenen Methoden keine Radikalbildung beobachtet werden konnte, wurde auf die chemische Reduktion zurückgegriffen.

Bei der Anwendung verschiedener Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische mit verschiedenen Reduktionsmitteln konnte zum ersten Mal in Acetonitril mit Zn als Reduktionsmittel ein Radikal erhalten werden, dessen ESR-Spektrum (Abb.3) jedoch nur die Andeutung einer Hyperfeinstruktur zeigt.

F.W. Steuber ³⁰⁾ und M. u. D. Farcasiu ³¹⁾ verwendeten schon früher zur Reduktion arylierter Pyryliumsalze mit Erfolg Pyridin, zum Teil mit Cu als Katalysator. Diese Methode konnte auch auf 3-Aza-pyryliumsalze 25 angewendet werden, wenn auch nur mit mäßigem Erfolg, da die so erzeugte Radikalkonzentration viel zu klein war, um ein ESR-Spektrum mit befriedigender Hyperfeinstruktur zu erhalten.

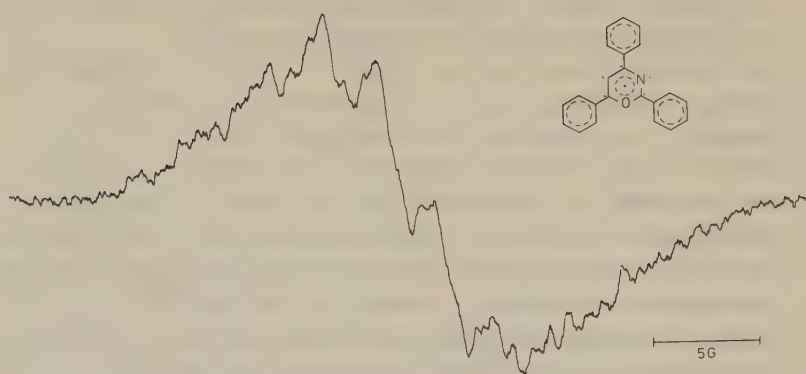


Abbildung 3

ESR-Spektrum des Neutralradikals aus 25 a.

Reduktion mit Zn in Acetonitril bei Raumtemperatur.

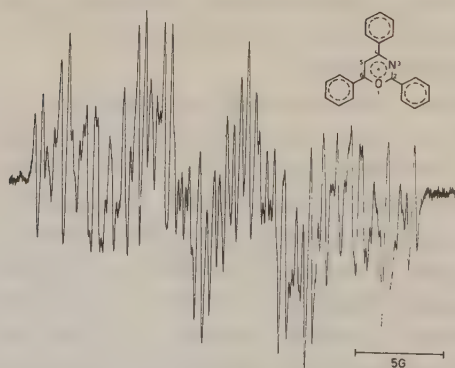


Abbildung 4

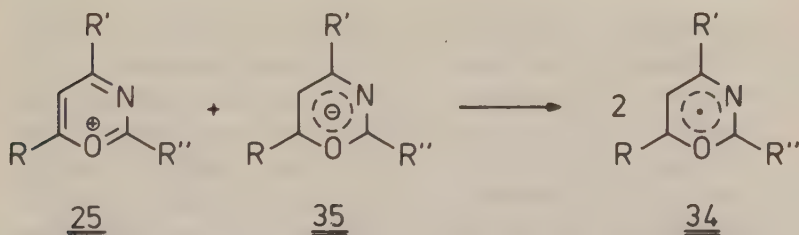
ESR-Spektrum des Neutralradikals aus 25 a.

Reduktion mit Zn in Pyridin bei Raumtemperatur.

Erst die Reduktion in reinem Pyridin mit Zinkstaub führte zu einem Radikal, dessen ESR-Spektrum (Abb.4) eine relativ gute Hyperfeinstruktur zeigt.

Bei der Reduktion färbt sich die Reduktionslösung zunächst schwach grün, um nach einiger Zeit rot zu werden, falls die Salzkonzentration groß genug ist. In der roten Lösung läßt sich noch nach Wochen das Radikal ESR-spektroskopisch nachweisen, doch nimmt die Konzentration kontinuierlich ab. Eine Hyperfeinstruktur des Signals kann allerdings schon nach etwa 10 Minuten nicht mehr registriert werden.

Um festzustellen, ob die Reduktion über das Radikal zum von R.R. Schmidt auf andere Weise bei tiefer Temperatur dargestellten Anion führt ⁹⁾, wurde eine etwa 4 Monate alte rote Pyridinlösung, in der kein Radikal mehr nachzuweisen war, filtriert, um Zinkstaubreste zu entfernen, und mit dem 3-Aza-pyrylium-Kation 25 a versetzt. Sofort nach dem Zusammenfügen der Reaktionskomponenten ließ sich ein Radikal beobachten, dessen ESR-Spektrum mit dem zuvor in Pyridin aufgenommenen identisch war.



Dieser Befund läßt den Schluß zu, daß das Kation 25 a und das Anion 35 zum Radikal 34 komproportionieren.

Wird das Radikal 34 a mit einer für eine gute HFS nötigen Konzentration durch Reduktion in Pyridin erzeugt, beträgt die Halbwertszeit etwa 5 Minuten; erfolgt die Reduktion dagegen in HMPT, ist eine Halbwertszeit von mehreren Wochen zu beobachten. Die Reduktion setzt nur zögernd ein,

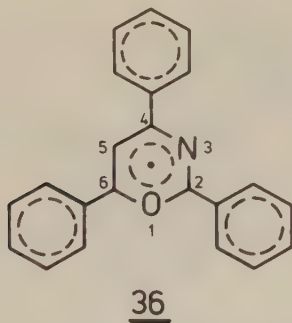
und erst nach einigen Tagen oder vorsichtigem Erhitzen der Probe können ESR-Spektren mit HFS erhalten werden.

Bei der Anwendung stärkerer Reduktionsmittel als Zn, z.B. pulverisierter Na/Pb - Legierung oder elementarem Na, muß eine nachfolgende Spaltung des 3-Aza-pyrylringes angenommen werden. Diese Instabilität wurde auch schon bei der massenspektroskopischen Untersuchung von 3-Aza-pyryliumsalzen beobachtet. Wie dort bildet sich auch bei der Reduktion als stabiles Bruchstück Benzonitril und dieses wird dann zum Anionradikal reduziert, wie ESR-spektroskopisch nachgewiesen wurde.

Im folgenden sollen die Kopplungen der Protonen und des Stickstoffs sowie die Spindichtevertelung im 2.4.6 - Triphenyl-3-aza-pyryl anhand der Spektren der Radikale diskutiert werden, die mit Zn in HMPT erhalten wurden.

7.2 Kopplungskonstanten und Spindichte Verteilung im 2.4.6 - Triphenyl-3-aza-pyryl

Im Vergleich zum 2.4.6 - Triphenylpyryl wird im 2.4.6 - Triphenyl-3-aza-pyryl 36 die Äquivalenz der beiden Phenyl-Substituenten in 2- und 6-Stellung aufgehoben.



Unter der Annahme, daß sich das ungepaarte Elektron auf alle im Molekül vorhandenen 24 Atome verteilt und die Protonen der einzelnen Phenyl - Substituenten unterschiedlich mit dem Elektron in Wechselwirkung treten, sollte das ESR - Spektrum noch linienreicher sein als das des 2.4.6 - Triphenylpyryls, zumal im zentralen Ring statt zweier Protonen nun ein Proton und ein Stickstoffatom mit dem Kernspin $I=1$ zu weiterer Hyperfeinaufspaltung Anlaß geben.

Im ESR - Spektrum von 36 werden jedoch von den theoretisch zu erwartenden einigen tausend Linien nur 52 ungefähr äquidistante gefunden (Abb. 5). Die Linienbreite beträgt 250 mG und die Gesamtausdehnung ungefähr 24 G. Am äußeren Rand des Spektrums läßt sich die kleinste erkennbare Kopplungskonstante zu 0,75 G ablesen.

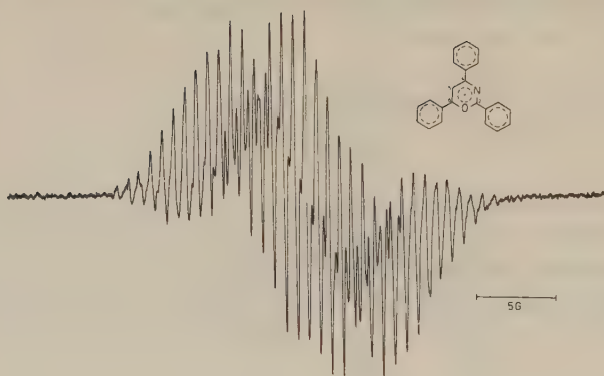


Abbildung 5

ESR - Spektrum des Neutralradikals aus 25 a.
Reduktion mit Zn in HMPT bei Raumtemperatur.

Die geringe Anzahl der Linien deutet zum einen auf mehrere Gruppen gleichwertiger Protonen und zum anderen darauf hin, daß einige Protonenkopplungen ein Vielfaches anderer Protonenkopplungen darstellen. Außerdem können einige Kopplungen so klein sein, daß die betreffenden Hyperfeinstrukturlinien im ESR - Spektrum nicht mehr aufgelöst werden, sondern nur zur Linienverbreiterung beitragen.

Da im Spektrum des Radikals aus 25 a charakteristische Gruppen von Hyperfeinstrukturlinien mit definierten Intensitätsverhältnissen nicht zu erkennen sind, ist eine Analyse und Zuordnung von Kopplungskonstanten so nicht möglich.

Um eine eindeutige Zuordnung der Kopplungskonstanten von 36 vornehmen zu können, wurden die spezifisch deuterierten Verbindungen 25 b - d dargestellt.

Beim Austausch von Wasserstoff gegen Deuterium wird die zu erwartende Deuterium - Kopplung aufgrund des kleineren magnetischen Kernmomentes um den Faktor 6,514 kleiner als die entsprechende Protonenkopplung ³²⁾. Damit fallen kleine Kopplungen fort.

Der Austausch an Stellen hoher Spindichte führt dagegen wegen des Deuterium - Kernspins von $I=1$ zu einer Erhöhung der Linienanzahl oder, falls eine Auflösung nicht möglich ist, zu einer Linienverbreiterung.

Das ESR - Spektrum des 2-Phenyl-4.6-bis-(pentadeuterophenyl)-3-aza-pyryls (Abb. 6) zeigt ein Dublett mit einer Linienbreite von 1,3 G. Aufgrund des Intensitätsverhältnisses von 1:1 kann die Kopplungskonstante von 2,4 G nur einem Proton zugeordnet werden.

Unter der Annahme, daß die o- und p-Protonen des Phenyl - Substituenten in 2-Stellung gleich große Kopplungskonstanten aufweisen, wie auch beim 2.4.6 - Triphenylpyryl ³³⁾ und beim 2.4.6 - Triphenylphenoxyl ³⁴⁾ beobachtet, kann es sich nur um das Proton in 5-Stellung des zentralen Ringes handeln.

Da sonst im ESR - Spektrum keine weitere Hyperfeinaufspaltung zu erkennen ist, kann aus der Linienbreite gefolgert werden, daß die Summe der Kopplungskonstanten der Protonen des Phenylringes in 2-Stellung und des Stickstoffatoms in 3-Stellung kleiner ist als 1,3 G.

Das ESR - Spektrum des 2.6 - Diphenyl-4-pentadeutero-phenyl-3-aza-pyryls (Abb. 7) besteht aus einem Quintett der ungefähren Intensitätsverteilung 1:4:6:4:1 mit einer Kopplungskonstanten von 2,4 G und einer Linienbreite von 1,3 G. Dieses Quintett muß einem Satz von 4 äquivalenten Protonen zugeordnet werden.

Eines dieser vier Protonen ist das in 5-Stellung (s. ESR - Spektrum in Abb. 6a), die anderen drei müssen dem Phenylring in 6-Stellung angehören.

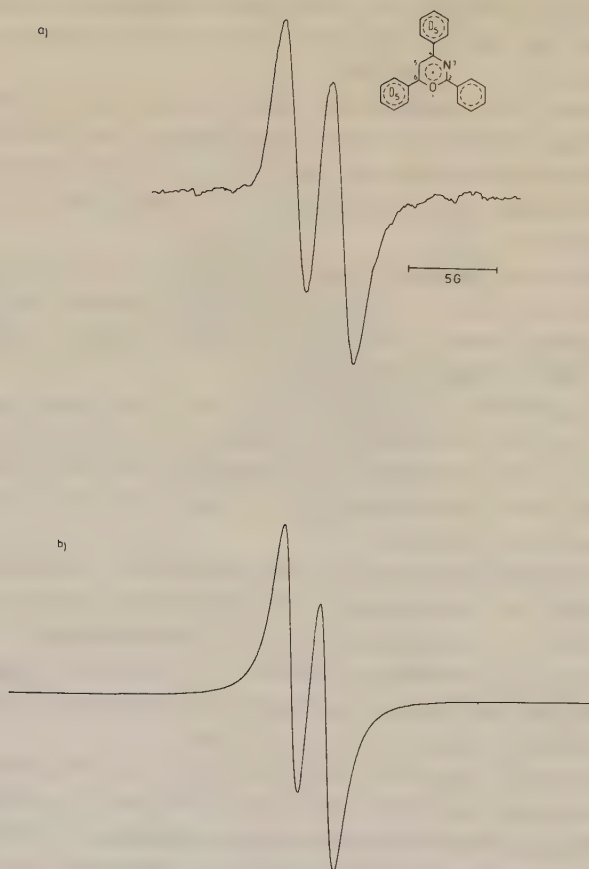


Abbildung 6

- a ESR - Spektrum des Neutralradikals aus 25 d.
Reduktion mit Zn in HMPT bei Raumtemperatur.
- b Computer - Simulation mit $a^H = 2,4 \text{ G}$ und einer
Linienbreite von $1,3 \text{ G}$.

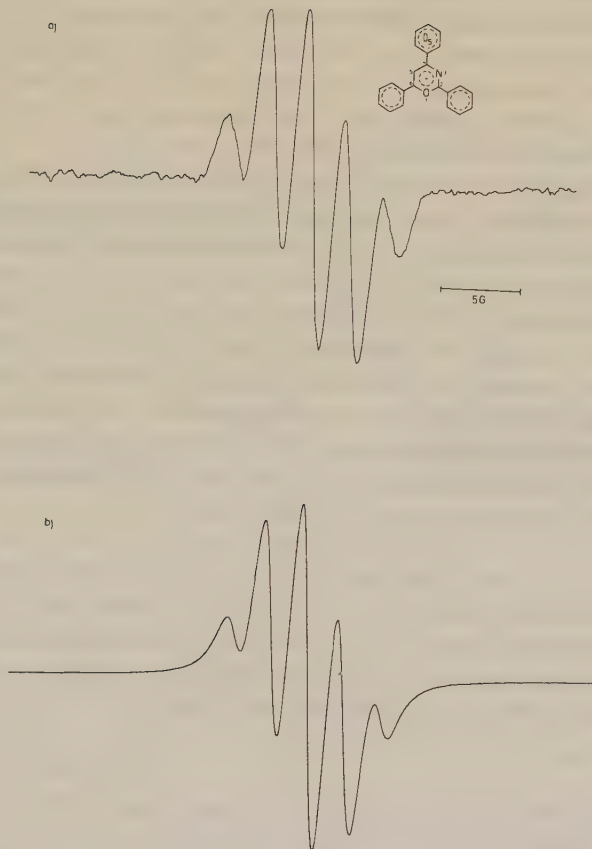


Abbildung 7

- a ESR - Spektrum des Neutralradikals aus 25 c.
Reduktion mit Zn in HMPT bei Raumtemperatur.
- b Computer - Simulation mit $a^H = 2,4$ G und einer
Linienbreite von 1,3 G.

In vergleichbaren Radikalen mit Phenylsubstituenten ³³⁾³⁴⁾ sind stets die Kopplungskonstanten der o- und p- Protonen der Phenylringe zwei- bis dreimal größer als die der m-Protonen. Aufgrund dieser Tatsache und der Zahl der kopplenden Protonen werden die drei Protonen der p- und den o-Stellungen zugeordnet.

Da die Protonen der m-Stellungen des Phenylkerns in 6-Stellung nicht zu einer aufgelösten Hyperfeinstruktur im ESR-Spektrum führen, kann auch hier gefolgert werden, daß die Kopplungskonstanten kleiner als 1,3 G sind.

Die Hyperfeinstruktur des Spektrums des 2.4 - Diphenyl-6-pentadeuterophenyl-3-aza-pyrlys (Abb. 8) konnte nicht aufgelöst werden. Die Gesamtausdehnung, die sich nicht exakt bestimmen läßt, beträgt ungefähr 16,5 G. Es erfolgt somit aufgrund der Deuterium - Substitution eine Verminderung der Gesamtausdehnung um $\Delta A = 7,4$ G gegenüber dem Spektrum des undeuterierten Radikals.

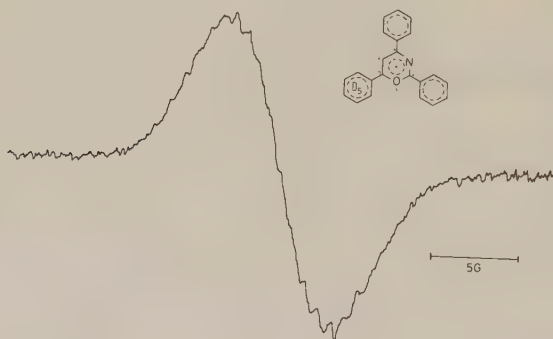


Abbildung 8

ESR-Spektrum des Neutralradikals aus 25 b.

Reduktion mit Zn in HMPT bei Raumtemperatur.

Mit Hilfe der Beziehung (I) läßt sich die Summe aller

$$x - \frac{x}{6,514} = A \quad (I)$$

Protonenkopplungskonstanten des Phenylringes in 6-Stellung zu $x = 8,76$ G berechnen. Davon entfallen 7,2 G auf die Protonen in o- und p-Stellung (s. oben), so daß für die m-Protonen eine Kopplungskonstante von 0,7 - 0,8 G angenommen werden kann. Ein Wert von 0,75 G konnte, wie bereits oben erwähnt, als kleinste Kopplungskonstante dem Spektrum des undeuterten Radikals entnommen werden.

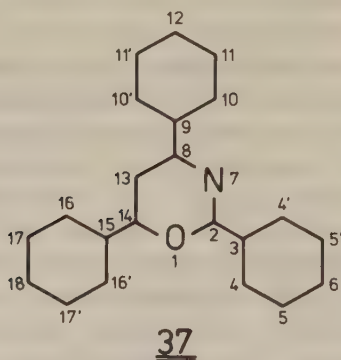
In diesem Zusammenhang muß darauf hingewiesen werden, daß alle experimentell ermittelten und folglich auch die daraus abgeleiteten Kopplungskonstanten mit einer gewissen Fehlerbreite behaftet sind, die bis zu einem Viertel der Linienbreite von 1,3 G betragen kann ³⁵⁾.

Eine andere Fehlerquelle liegt in der nicht genau zu ermittelnden Gesamtausdehnung der Spektren, weil einerseits die HFS nicht immer aufgelöst werden konnte, andererseits aufgrund einer zu geringen Radikalkonzentration ein ungünstiges Signal - Rausch - Verhältnis vorlag, und deshalb die äußeren Linien, die im Vergleich zu den mittleren eine sehr kleine Intensität haben, oft nicht gefunden werden konnten.

Die bisherigen Ergebnisse lassen zwar eine genaue Zuordnung von Kopplungskonstanten nicht zu, zeigen aber, daß die Kopplungskonstanten des Phenylringes in 4-Stellung wesentlich größer sind als die des Phenylringes in 6-Stellung. Die Kopplungskonstanten der Protonen des Phenylringes in 2-Stellung und die des Stickstoffs in 3-Position des zentralen Kernes müssen, wie sich aus den Linienbreiten der Spektren der deuterierten Radikale ergibt, sehr klein sein. Qualitativ ergibt sich aus den experimentellen Befunden, daß die Summe der Kopplungskonstanten des 4-Phenylringes zwischen 10 und 13 G liegen muß. Für

die Kopplungskonstante des Stickstoffs kann aufgrund der Linienbreite ein Wert angenommen werden, der zwischen 0,2 und 0,4 G liegt.

Um zu überprüfen, ob die aus den experimentellen Daten und aus den obigen Ueberlegungen getroffene Zuordnung der Kopplungskonstanten qualitativ den richtigen Trend angibt, wurden MO - Berechnungen nach dem Verfahren von Hueckel und McLachlan ³⁶⁾ durchgeführt. Die Bezifferung der Positionen geht aus 37 hervor.



Für die Coulomb- und Resonanzintegrale wurden die Beziehungen $\alpha_i = \alpha_o + h_i \beta_o$ und $\beta_i = k_i \beta_o$ verwendet.

Für den Parameter von McLachlan wurde bei allen Rechnungen der übliche Wert $\lambda = 1,2$ eingesetzt.

Für h_o , h_N , sowie für k_{C-O} und k_{C-N} werden bei bedingt vergleichbaren Systemen unterschiedliche Werte angegeben.

Degani ³³⁾ verwendete bei der Berechnung der Spindichte Verteilung des 2.4.6 - Triphenylpyryls den Wert $h_o = 2,0$, E. Krumbholz ⁶⁾ den Wert $h_o = 2,3$ bei analogen Pyryl - Systemen.

B.C. Gilbert ³⁷⁾ setzte bei der Berechnung der Spindichte-
verteilung für neutrale Phenothiazinyle - eine Verbin-
dungsklasse, die formal als ein 4-Aza-thiapyryl - System
betrachtet werden kann - für h_N den Wert 0,75 ein.

Bei der Berechnung der Spindichteverteilung
für 30 wurde in der Weise vorgegangen, daß ein Coulomb-
integral in einem angemessenen Bereich variiert und die
anderen Parameter konstant gehalten wurden. Für die Bin-
dungsintegrale wurde dabei einmal für alle Bindungen der
Wert $k_i = 1,0$ gesetzt, ein anderes Mal wurden für den zen-
tralen Ring die Bindungsintegrale $k_{C-O} = 1,2$; $k_{C-N} = 1,1$
 $k_{N-C} = 0,9$; $k_{C_8-C_{13}} = 0,9$ und $k_{C_{13}-C_{14}} = 1,1$ gesetzt,
während in den übrigen Ringen wie üblich $k_i = 1,0$ verwen-
det wurde.

Die Verdrillungswinkel zwischen dem Zentralring und den
Phenyl - Substituenten, die sich nach der Beziehung

$$\beta_{C-C}(\varphi) = \beta_{C-C} \cos \varphi$$

berechnen lassen ³⁸⁾, wurden in der Rechnung nicht berück-
sichtigt. Durch die Verdrillung von Phenyl-Substituenten
aus der Ebene des Zentralringes wird zwar eine Veränderung
der Spindichte im betreffenden Ring hervorgerufen, jedoch
nicht der Gang der Spindichteverteilung über das gesamte
Molekül verändert.

Aus allen mit den oben angegebenen Parametern durchgeführ-
ten Berechnungen geht hervor, daß die Spindichte des
Phenylringes in 4-Stellung größer ist als die des Ringes
in 6-Stellung, und diese wiederum größer als die des Phe-
nylringes in 2-Stellung. Damit wird durch die Rechnungen
der aus den experimentellen Ergebnissen gewonnene Trend
bestätigt.

Nach McConnell ³⁹⁾ läßt sich mit der Beziehung (II)

$$a_i = Q_i \varphi_i \quad (II)$$

aus einer gegebenen Kopplungskonstanten a die Spindichte Q
berechnen. Q stellt einen Parameter dar, dessen Wert in
der Regel vom betrachteten System abhängt.

Tabelle 8

Spindichten und Kopplungskonstanten des 2.4.6 - Triphenyl-3-aza-pyryls.

Pos.	Spindichten		Kopplungskonstanten	
	McLachlan	Hueckel	McLachlan	Hueckel
1	0,063	0,068		
2	0,025	0,026		
3	-0,002	0,001		
4 , 4'	0,009	0,008	0,29	0,26
5 , 5'	-0,004	0,000	0,13	0,0
6	0,010	0,008	0,32	0,26
7	0,020	0,043	0,54	1,16
8	0,368	0,267		
9	-0,021	0,015		
10 , 10'	0,111	0,076	3,55	2,43
11 , 11'	-0,037	0,002	1,18	0,06
12	0,119	0,083	3,81	2,66
13	-0,068	0,009	2,18	0,29
14	0,196	0,159		
15	-0,013	0,009		
16 , 16'	0,061	0,045	1,95	1,44
17 , 17'	-0,022	0,001	0,7	0,03
18	0,065	0,049	2,08	1,57

In diesem Fall wurde der umgekehrte Weg eingeschlagen und aus berechneten Spindichten Q die Kopplungskonstanten a berechnet.

Die beste Uebereinstimmung mit dem Experiment wurde dabei mit folgenden Parametern erzielt :

$$h_O = 2,3 ; h_N = 1,1 ; k_{C-O} = 1,2 ; k_{C-N} = 1,1 ;$$

$$k_{N-C} = 0,9 ; k_{C_8-C_{13}} = 0,9 ; k_{C_{13}-C_{14}} = 1,1 ;$$

$$Q_{C-H}^H = -32 \text{ G} ; Q_N^N = -27 \text{ G}.$$

In Tabelle 8, s. Seite 38, sind die mit diesen Parametern berechneten Spindichten nach Hueckel und McLachlan, sowie die daraus nach McConnell berechneten Kopplungskonstanten aufgeführt.

In beiden Fällen stimmt der Trend der Spindichteverteilung überein, nur wird nach der Methode von Hueckel für die Position 7, also für den Stickstoffkern, eine größere Spindichte als für die Position 13, das Proton des Zentralringes, gefunden.

Nach McLachlan wird ein umgekehrtes Verhältnis gefunden. Die Spindichte der Position 13 ist größer als die der Position 7, was gut mit dem Experiment übereinstimmt.

Das Verfahren nach McLachlan hat gegenüber der HMO - Methode den Vorteil, durch Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung mit dem Experiment besser übereinstimmende Ergebnisse zu liefern. Darüber hinaus kommt die Rechnung auch zu negativen Spindichten, die experimentell nachgewiesen werden konnten ⁴⁰⁾.

In Abbildung 9 sind die nach McLachlan berechneten Spindichten und in Abbildung 10 die daraus mit den oben angegebenen Q - Werten berechneten Kopplungskonstanten zusammengestellt.

Die errechneten Kopplungskonstanten zeigen, daß im Phenyl - Substituenten in 4-Stellung die Summe aller Kopplungen etwa 13 G beträgt, was gut mit der aus dem Experiment getroffenen Voraussage übereinstimmt.

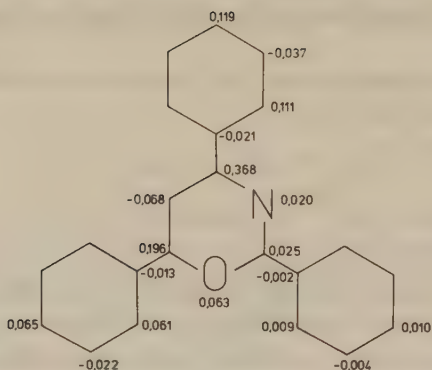


Abbildung 9

Nach McLachlan berechnete Spindichten des 2.4.6 - Triphenyl-3-aza-pyrlys.

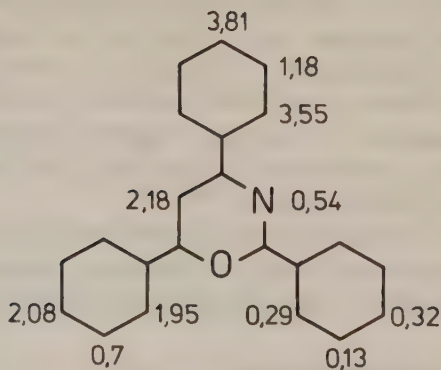


Abbildung 10

Aus den Spindichten berechnete Kopplungskonstanten a^H und a^N .

An dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, daß alle angestellten Berechnungen Näherungsverfahren darstellen und aufgrund der eingegebenen, variablen Parameter keinen Anspruch auf quantitative Richtigkeit haben können und auch nicht sollen. Sie dienen lediglich dem Zweck, die aus dem Experiment gewonnenen Ergebnisse zu untermauern und Hinweise für die genauere Zuordnung von Kopplungskonstanten zu liefern.

Die Reduktion der anderen in Tabelle 6 (S. 21) aufgeführten 3-Aza-pyryliumsalze 25 mit Zn in HMPT führte zu Radikalen, deren ESR - Spektren entweder zu keiner aufgelösten Hyperfeinstruktur führten oder aber keine weiteren Informationen hinsichtlich der genaueren Bestimmung von Kopplungskonstanten lieferten.

Wird in 2-Stellung des 3-Aza-pyrylkerns der Phenylring durch den p-Anisyl- oder den Thienyl - Substituenten ersetzt, ändern sich die Spektren der Radikale sowohl im Habitus als auch in der Gesamtausdehnung nur geringfügig. Dieser Befund liefert einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der Annahme einer sehr geringen Spindichte in dieser Position.

Die g-Faktoren wurden nach der bekannten Beziehung (III) ⁴¹⁾

$$g_x = g_o \left(1 + \frac{\Delta H}{H_o} \right) \quad (III)$$

berechnet. Als Standard diene das Perylen - Radikal - Kation.

Die g-Faktoren aller untersuchten 3-Aza-pyryle liegen bei $2,0031 \pm 0,0001$ und stimmen also mit dem Wert des 2.4.6 - Triphenylpyryls überein.

Diese Tatsache zeigt, wie aus den bisherigen Untersuchungen schon hervorgegangen ist, daß am Stickstoff in 3-Stellung eine sehr geringe Spindichte vorliegen muß.

Da die Spin-Bahn-Kopplungskonstante des Stickstoffs größer ist als die des Kohlenstoffs, sollte im Falle einer hohen Spindichte am Stickstoff auch ein größerer g-Faktor resultieren, wie er z.B. auch bei vergleichbaren, neutralen Phenoxazinylen mit $2,00347$ ⁴²⁾ gefunden wird.

7.3 Zuordnung von Kopplungskonstanten im 2.4.6 - Triphenyl-3-aza-pyryl und Vergleich mit dem 2.4.6 - Triphenylpyryl

Die bisherigen Ergebnisse lassen für die Protonen des Phenylsubstituenten in 6-Stellung und für das Proton des Zentralringes eine recht genaue Zuordnung der Kopplungskonstanten zu.

Für alle anderen im Molekül vorhandenen mitkoppelnden Kerne kann hingegen nur eine mehr qualitative Aussage über die Kopplungskonstanten gemacht werden.

Um die Größenordnungen der Kopplungen der Protonen der Phenylsubstituenten in 4- und 2-Stellung und die des Stickstoffs in 3-Stellung weiter einzugrenzen, wurde versucht, mit verschiedenen Sätzen von Kopplungskonstanten das ESR - Spektrum des 2.4.6 - Triphenyl-3-aza-pyryls zu simulieren.

Die bestmögliche Uebereinstimmung konnte mit den in Abbildung 11 angegebenen Kopplungskonstanten und einer Linienbreite von 250 mG erreicht werden. Auch der Vergleich mit den nach McLachlan und McConnell berechneten Werten (Abb. 10) zeigt eine befriedigende Uebereinstimmung.

Die Kopplungskonstanten der Protonen des Phenylringes in 2-Stellung wurden bei der Computer-Simulation nicht berücksichtigt. Die trotzdem erhaltene relativ gute Uebereinstimmung läßt schließen, daß die Werte tatsächlich sehr klein sind und unterhalb der Linienbreite liegen.

Dennoch würde ihre Berücksichtigung bei Simulationsversuchen sicherlich zur Optimierung, vor allem in Hinsicht auf die Linienintensitäten, beitragen.

Die in Abbildung 11 wiedergegebenen Kopplungskonstanten stellen den Satz dar, der die beste Rekonstruktion erlaubte. Es handelt sich also nicht um exakt bestimmte Konstanten, sondern um Werte, die innerhalb nicht zu großer Fehlergrenzen die richtige Kopplungskonstantenverteilung im betrachteten System angeben.

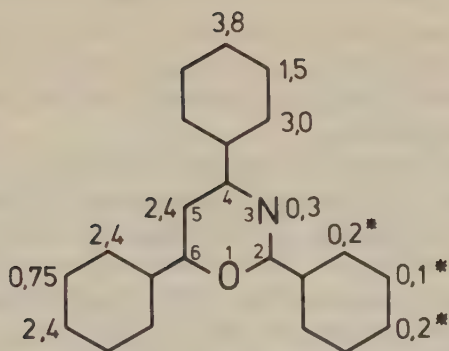


Abbildung 11

Aus Simulationsversuchen ermittelte Kopplungskonstanten.

$\delta H = 250 \text{ mG}$. Die Werte mit Stern sind geschätzt.

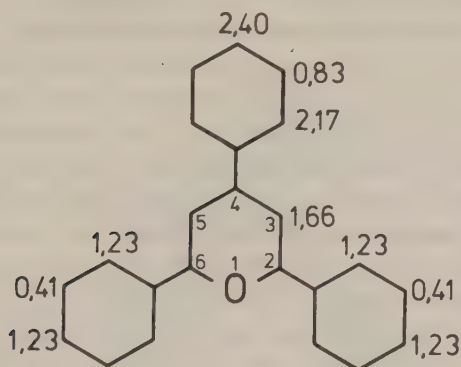


Abbildung 12

Kopplungskonstanten des 2.4.6 - Triphenylpyrrols ³⁰⁾.

Ein Vergleich mit den in Abbildung 12 wiedergegebenen Kopplungskonstanten des 2.4.6 - Triphenylpyryls zeigt, daß der Stickstoff des 3-Aza-pyryls nicht nur die Symmetrie der 2- und 6-Stellung aufhebt, sondern auch sonst eine recht tiefgreifende Veränderung der Verteilung der Spindichten hervorruft.

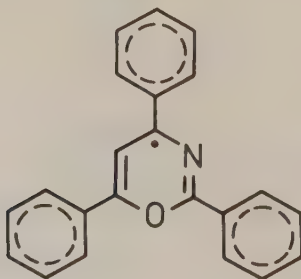
Im 3-Aza-pyryl nehmen die Kopplungskonstanten der Phenylsubstituenten in 4- und 6-Stellung gegenüber dem Pyryl stark zu und im Ring der 2-Stellung stark ab.

Während im Pyryl die 3- und 5-Stellung gleich große Kopplungskonstanten aufweisen, wird die Kopplung des Stickstoffs in 3-Stellung des Aza-pyryls sehr klein und die des Protons in 5-Stellung wesentlich größer.

Aus diesem Befund kann geschlossen werden, daß das Heteroatom Stickstoff im 3-Aza-pyryl spinabstoßend wirkt.

Trotz all dieser Unterschiede weisen doch beide betrachteten Systeme im Phenylsubstituenten in 4-Stellung die größte Spindichte und damit auch die größten Kopplungskonstanten auf.

Es muß angenommen werden, daß im 3-Aza-pyryl - wie auch im Pyryl - die γ -pyranoide Form bevorzugt ist.



7.4 3-Aza-pyryle durch Reduktion in anderen Lösungsmitteln

Die Reduktion der 3- Aza-pyryliumsalze 25 führte nicht nur in HMPT, sondern auch in anderen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen zu 3-Aza-pyrylen.

Die Reduktion von 25 a mit Zn in DMSO führt zum Radikal, dessen ESR-Spektrum in Abb.13 wiedergegeben ist. Die Gesamtausdehnung des Spektrums beträgt ca. 22,8 G. Es tritt also gegenüber dem Spektrum des Radikals in HMPT eine Verkürzung auf.

Wird die Reduktion von 25 a mit Zn in den Lösungsmittelgemischen Benzol : DMF = 4 : 1 und Benzol : DMSO = 4 : 1 vorgenommen, erfolgt eine Verlängerung der Gesamtausdehnung des Spektrums (Abb.14) auf ungefähr 31,6 G. Die Spektren sind identisch. Es ist bekannt, daß die Größe der HFS - Aufspaltung organischer Radikale in Lösung vom Lösungsmittel abhängen kann. Die stärksten Wechselwirkungen zwischen Radikal und Lösungsmittel treten an polaren Substituenten (z.B. NO₂ und CO-Gruppen) und bei heterocyclischen Systemen auf. Dabei wird durch Komplexbildung zwischen polarer Gruppe und Lösungsmittel offenbar eine Umverteilung der Spindichte an den verschiedenen Stellen des Moleküls hervorgerufen ⁴³).

Um zu überprüfen, ob eine eventuelle Protonierung am Stickstoff in den polaren Lösungsmitteln HMPT und DMSO zu den beobachteten Veränderungen der Kopplungskonstanten führt, wurden die Reduktionen in Benzol-DMF und Benzol-DMSO unter Zusatz von Trifluoressigsäure ausgeführt.

Außer einer rapiden Abnahme der Stabilität des Radikals - die Halbwertszeit beträgt nur noch 2 Minuten - konnte dabei keine Veränderung festgestellt werden.

Da beim 2.4.6 - Triphenylpyryl unabhängig vom Lösungsmittel und dem eingesetzten Reduktionsmittel identische ESR-Spektren erhalten werden, kann der Effekt der Spindichtenumverteilung im 3-Aza-pyryl-System mit Sicherheit

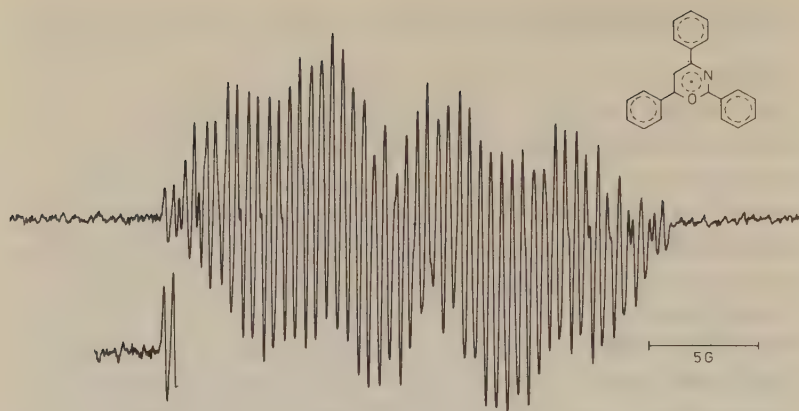


Abbildung 13

ESR-Spektrum des Neutralradikals aus 25 a.

Reduktion mit Zn in DMSO bei Raumtemperatur.

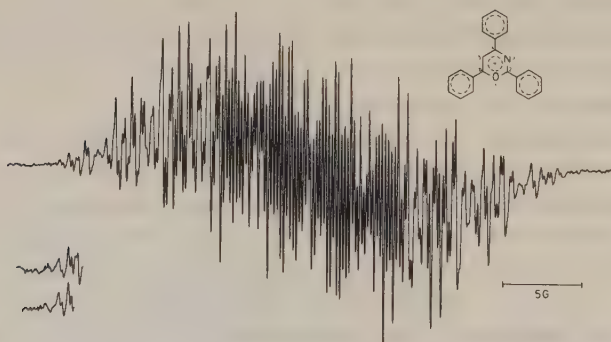


Abbildung 14

ESR-Spektrum des Neutralradikals aus 25 a.

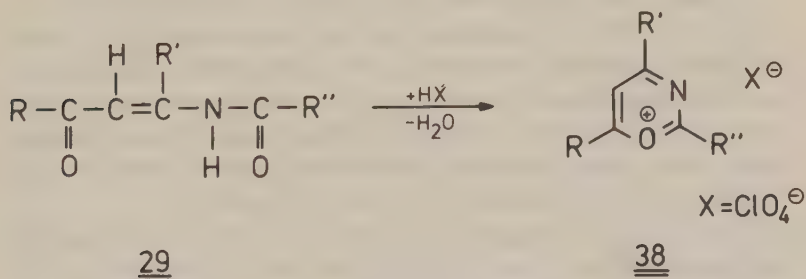
Reduktion mit Zn in Benzol : DMF = 4 : 1 bei Raumtemperatur.

dem Stickstoff zugeschrieben werden.

Welche Art der Einflußnahme des Lösungsmittels und der damit verbundenen Aenderung der Spindichte-Verteilung vorliegt, konnte bisher nicht befriedigend geklärt werden. Auf jeden Fall aber muß eine Wechselwirkung des Heteroatoms Stickstoff mit dem Lösungsmittel angenommen werden.

7.5 Reduktionsversuche von 3-Aza-pyryliumsalzen mit aliphatischen und funktionellen Gruppen

Für ESR-spektroskopische Untersuchungen wurden aus den β -Acylamino-vinyl-carbonyl-Verbindungen 29 durch dehydrierende Cyclisierung mit absoluter Perchlorsäure in Chloroform bei 0 °C die schon von R.R. Schmidt et al. hergestellten 3-Aza-pyryliumsalze 38 a-c synthetisiert ¹⁹⁾. Die Entwässerung der Säurelösung erfolgte mit Acetanhydrid.



Versuche, auf dem oben angegebenen Syntheseweg das 2.4.6 - Tri-tert.-butyl-3-aza-pyryliumsalz darzustellen, um daraus durch Reduktion zu einem 3-Aza-pyryl zu gelangen, das durch sterische Effekte stabilisiert ist, schlugen fehl.

Tabelle 9

Dargestellte 3-Aza-pyryliumsalze 38

	R	R'	R''
a	OC ₂ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅
b	OC ₂ H ₅	CH ₃	C(CH ₃) ₃
c	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅

Bei der Reduktion der in Tabelle 9 aufgeführten 3-Aza-pyryliumsalze mit verschiedenen Reduktionsmitteln in verschiedenen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen konnte ein definiertes Spektrum eines so substituierten 3-Aza-pyryls nicht erhalten werden.

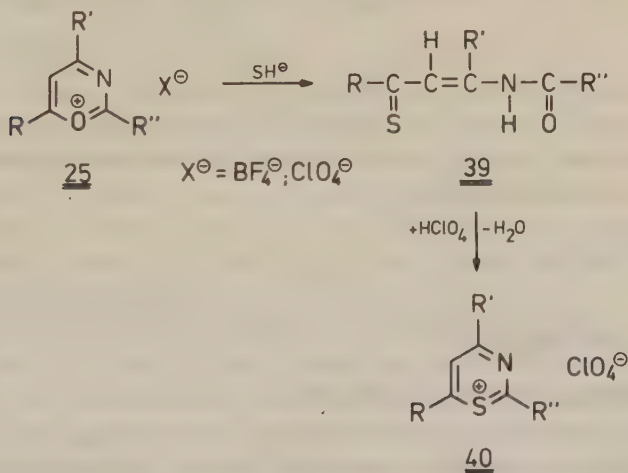
Vermutlich tritt unter reduktiven Bedingungen eine Ring-spaltung mit Folgereaktionen der Bruchstücke ein.

Die kurze Lebensdauer der sicherlich intermediär gebildeten aber nicht nachzuweisenden Radikale ist plausibel.

Gegenüber den arylsubstituierten 3-Aza-pyrylen tritt eine Verkürzung des π -Elektronensystems ein, mit dem das ungepaarte Elektron in Wechselwirkung treten kann. Da der Verlust dieses elektronischen Effekts nicht durch sterische Hinderung kompensiert wird, kommt es zur Instabilität des heterocyclischen Systems.

8. Darstellung von 3-Aza-thiapyryliumsalzen

Wie bei der Hydrolyse der 3-Aza-pyryliumsalze 25, bei der die β -Acylamino-vinyl-carbonyl-Verbindungen 29 entstehen, führt die Umsetzung der Salze 25 mit dem Nucleophil Hydrogensulfid zu den entsprechenden β -Acylamino-vinyl-thio-carbonyl-Verbindungen 39, die in Substanz isoliert werden können ⁴⁾.



Die Reaktion wird in mit H_2S gesättigtem, absol. Acetonitril und äquimolaren Mengen Triäthylamin bei 0 °C durchgeführt. Der Angriff des Hydrogensulfids erfolgt in 6-Stellung ⁴⁾.

In Analogie zur Umsetzung von 29 mit wasserfreier Perchlorsäure findet auch bei 39 eine dehydrierende Cyclisierung zu 40 statt ⁴⁾.

Gegenüber dem 3-Aza-pyryliumsystem erfährt das 3-Aza-thiapyryliumsystem eine bathochrome Verschiebung der längstwelligsten UV-Absorption um 10-20 nm.

Tabelle 10

Hergestellte 3-Aza-thiapyryliumsalze 40

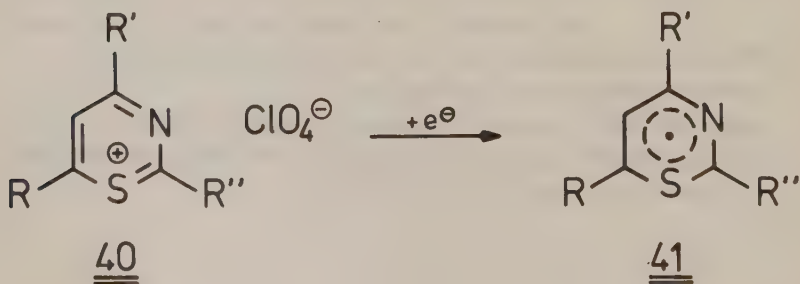
	R	R'	R''
a ⁴⁾	Phenyl	Phenyl	Phenyl
b	(D ₅)-Phenyl	Phenyl	Phenyl
i	Phenyl	Phenyl	Thienyl-(2)
k	(D ₅)-Phenyl	(D ₅)-Phenyl	Thienyl-(2)
l ⁴⁾	OC ₂ H ₅	CH ₃	Phenyl

3-Aza-thiapyryliumsalze mit aliphatischen und funktionellen Gruppen lassen sich ebenfalls auf dem oben angegebenen Weg darstellen ⁴⁾.

9. 3-Aza-thiapyryle

9.1 Darstellung der Radikale

Die mit Erfolg bei den 3-Aza-pyryliumsalzen 25 angewendeten Methoden der Reduktion mit Zn in den Lösungsmitteln HMPT und DMSO und den Lösungsmittelgemischen Benzol/DMF und Benzol/DMSO erwiesen sich zur Darstellung der 3-Aza-thiapyryle 41 als unbrauchbar.



Ebenso konnte kein Erfolg mit Alkalimetallen als Reduktionsmittel in den Lösungsmitteln Benzol, DME, THF und HMPT erzielt werden.

Erst die Reduktion mit Pyridin in Benzol, die auch bei arylsubstituierten Pyryliumsalzen zu stabilen Radikalen führte ³⁰⁾³¹⁾, ergab 3-Aza-thiapyryle.

Die ESR-Spektren der Radikale aus den Verbindungen 40 a und 40 i (Abb. 15 und 16) zeigen eine sehr gut aufgelöste Hyperfeinstruktur mit einer Linienbreite von ca. 50 bzw. 100 mG.

Die Halbwertszeit beträgt einige Stunden.

Die Reduktion der 3-Aza-thiapyryliumsalze 40 b und 40 k mit Pyridin in Benzol lieferte Radikale, deren Spektren nicht aufgelöst werden konnten.

Ebenso gelang es nicht, die Verbindung 40 l zum nachweisbaren Radikal zu reduzieren, was aufgrund der schon für das entsprechende 3-Aza-pyryliumsalz 38 a erörterten Destabilisierung auch zu erwarten war.

Ein Vergleich der durch Reduktion mit Pyridin erhaltenen Spektren von 40 a und 40 i mit denen der durch Reduktion mit 3.5 - Lutidin erhaltenen zeigt völlige Übereinstimmung.

Damit wird bestätigt, daß die bei der Reduktion entstehenden Pyridinyl-Kation-Radikale, wie schon früher beobachtet wurde, nicht nachweisbar sind, wenn der Elektronendonator im Ueberschuß vorhanden ist ³¹⁾⁴⁴⁾.

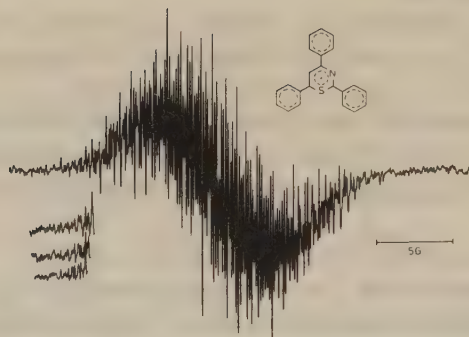


Abbildung 15

ESR-Spektrum des Neutralradikals aus 40 a
Reduktion mit Pyridin in Benzol bei Raumtemperatur.

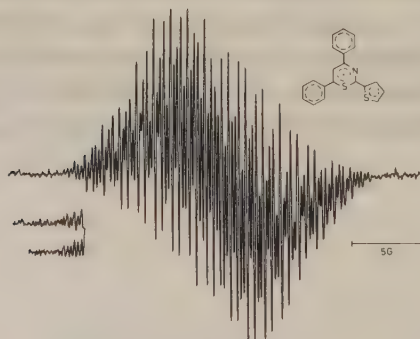


Abbildung 16

ESR-Spektrum des Neutralradikals aus 40 i
Reduktion mit Pyridin in Benzol bei Raumtemperatur.

9.2 Kopplungskonstanten und Spindichte Verteilung im 2.4.6 - Triphenyl-3-aza-thiapyryl

Die Gesamtausdehnung der Spektren der Radikale aus den 3-Aza-thiapyryliumsalzen 40 a und 40 i beträgt etwa 21 G. Eine genaue Bestimmung der kleinsten Kopplungen in den Randbereichen der Spektren ist nicht möglich, da aufgrund einer zu geringen Radikalkonzentration ein ungünstiges Signal-Rausch-Verhältnis vorlag.

Wie beim ESR-Spektrum des 2.4.6 - Triphenyl-3-aza-pyryls 36 beobachtet, zeigen auch die Spektren der Radikale aus 40 a und 40 i keine charakteristischen Gruppen von Hyperfeinstrukturlinien mit bestimmten Intensitätsverhältnissen.

Die Gesamtausdehnung der Spektren und der Vergleich der theoretisch zu erwartenden Linienzahl mit den gefundenen etwa 130 (40 a) bzw. 90 Linien (40 i) weisen darauf hin, daß auch im 3-Aza-thiapyrylsystem Gruppen gleichwertiger Protonen vorhanden sind, deren Kopplungskonstante ein ganzes Vielfaches anderer Kopplungen darstellt.

Eine Analyse des Spektrums des Radikals aus 40 a ist mit den vorliegenden experimentellen Befunden nicht möglich.

Aus einem Vergleich der Kopplungskonstanten des 2.4.6 - Triphenylpyryls ³⁰⁾³³⁾ und des 2.4.6 - Triphenylthiapyryls ³⁰⁾⁴⁵⁾ geht hervor, daß beim Uebergang von Sauerstoff zu Schwefel die Kopplungskonstanten in den peripheren Ringen kleiner und die des zentralen Ringes größer werden ³⁰⁾³³⁾⁴⁵⁾. Der Gang der Kopplungskonstantenverteilung in den peripheren Ringen bleibt aber erhalten, d.h. die Kopplungen des Phenylkernes in 4-Stellung sind wieder größer als die der Phenylkerne in 2- und 6-Stellung.

Während der g-Faktor für das 2.4.6 - Triphenylpyryl zu $2,0031 \pm 0,0001$ bestimmt wurde ³³⁾, liegt der Wert für das entsprechende Thiapyryl bei $2,0041$ ⁴⁵⁾.

In Übereinstimmung hiermit wurde der g-Faktor der 3-Aza-thiapyryle 40 a und 40 i zu $2,0040 \pm 0,0001$ bestimmt.

Die Verkürzung der Spektren von 40 a und 40 i gegenüber den entsprechenden der 3-Aza-pyryle in HMPT um ca. 2 G weist auf eine höhere Spindichte im zentralen Kern hin, was auch schon durch die Erhöhung des g-Faktors ausgedrückt wird.

Es läßt sich also vermuten, daß beim Uebergang vom 3-Aza-pyryl- zum 3-Aza-thiapyryl-System prinzipiell die gleichen Veränderungen auftreten, wie sie beim Uebergang vom Pyryl- zum Thiapyryl-System beobachtet werden konnten.

Um diese Vermutung zu bestätigen, wurden MO-Berechnungen nach der Methode von Hückel und McLachlan ³⁶⁾ an 42 sowohl unter Berücksichtigung der d-Orbitale des Schwefels als auch unter deren Vernachlässigung durchgeführt.

Für den Parameter nach McLachlan wurde wieder der Wert $\lambda = 1,2$ gesetzt.

Während bei der Berechnung des p-Modells $h_S = 1,2$ verwendet wurde, wurde bei der Berechnung des d-Modells $h_S = 0,0$ gesetzt.

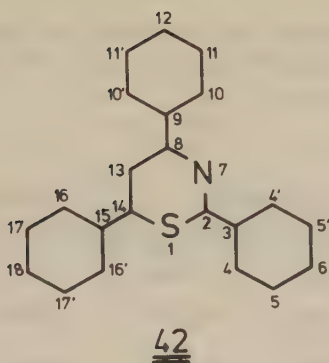
Wie üblich war k_1 für die Bindungsintegrale in den Phenyl-substituenten 1,0. h_N wurde in beiden Fällen von 0,6-1,2 in Intervallen von 0,3 variiert.

Für die Bindungsintegrale des Zentralringes fanden die folgenden Werte Verwendung:

p-Modell: $k_{S-C} = 0,65$; $k_{C-N} = 1,1$; $k_{N-C} = 0,9$; $k_{C_8-C_{13}} = 0,9$
und $k_{C_{13}-C_{14}} = 1,1$.

d-Modell: $k_{S-C} = 0,8$; $k_{C-N} = 1,1$; $k_{N-C} = 0,9$; $k_{C_8-C_{13}} = 0,9$
und $k_{C_{13}-C_{14}} = 1,1$.

Da E. Krumbholz ⁶⁾ die von Sullivan ⁴⁶⁾ vorgeschlagenen Parameter $h_S = 1,2$ und $k_{C-S} = 0,65$ zur Berechnung des p-Modells und zur Berechnung des d-Modells die Werte $h_S = 0,0$ und $k_{C-S} = 0,8$ nach Longuet - Higgins ⁴⁷⁾ an ähnlichen Thiapyrylen mit Erfolg einsetzte, wurden sie auch hier verwendet.



Verdrillungswinkel wurden aus den oben schon angegebenen Gründen bei der Berechnung der Spindichte-Verteilung des 2.4.6 - Triphenyl-3-aza-pyryls nicht berücksichtigt.

In Tabelle 11 sind die nach McLachlan und nach Hueckel berechneten Spindichten für das p- und für das d-Modell mit den oben angegebenen Parametern und $h_N = 1,2$ aufgeführt.

Abbildung 17 zeigt eine Zusammenstellung der nach McLachlan unter Vernachlässigung der d-Orbitale des Schwefels errechneten Spindichten im 2.4.6 - Triphenyl-3-aza-thiapyryl 41 a.

Wie aus den Werten der Tabelle 11 hervorgeht, bleibt der Trend der Spindichte-Verteilung in allen Fällen erhalten.

Ein Vergleich der Werte aus Abb. 17 mit denen aus der Abb. 9 zeigt, daß im 3-Aza-thiapyryl-System die Spindichten gegenüber dem 3-Aza-pyryl-System in den Phenylkernen in 4- und 6-Stellung abnehmen, während sie im Phenylsubstituenten in 2-Stellung und im Zentralring zunehmen.

Der Befund einer höheren Spindichte im Phenylkern in 2-Stellung läßt sich mit einer geringeren Elektronegativität des Schwefels im Vergleich zu Sauerstoff erklären.

Tabelle 11

Spindichten nach Hückel und McLachlan für das
2.4.6 - Triphenyl-3-aza-thiapyryl 41 a. Die Parameter
sind im Text aufgeführt.

Pos.	p-Modell		d-Modell	
	McLachlan	Hückel	McLachlan	Hückel
1	0,100	0,100	0,119	0,108
2	0,095	0,076	0,008	0,035
3	-0,009	0,001	0,003	0,004
4 , 4'	0,027	0,020	0,009	0,011
5 , 5'	-0,010	0,000	-0,005	0,001
6	0,027	0,021	0,013	0,014
7	-0,026	0,011	0,153	0,136
8	0,349	0,251	0,246	0,184
9	-0,032	0,005	0,001	0,024
10 , 10'	0,096	0,066	0,085	0,060
11 , 11'	-0,033	0,001	-0,027	0,003
12	0,096	0,068	0,102	0,071
13	-0,071	0,005	-0,061	0,000
14	0,206	0,158	0,150	0,124
15	-0,021	0,003	0,001	0,016
16 , 16'	0,057	0,042	0,055	0,041
17 , 17'	-0,021	0,000	-0,019	0,002
18	0,056	0,043	0,067	0,048

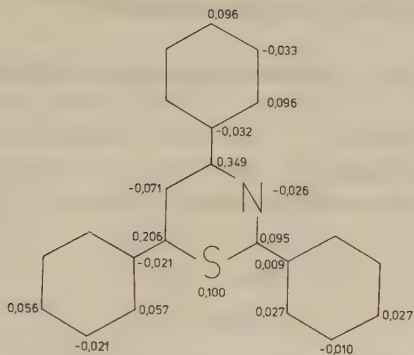


Abbildung 17

Nach McLachlan unter Vernachlässigung der d-Orbitale berechnete Spindichten des 3-Aza-thiapyrlys 41 a.

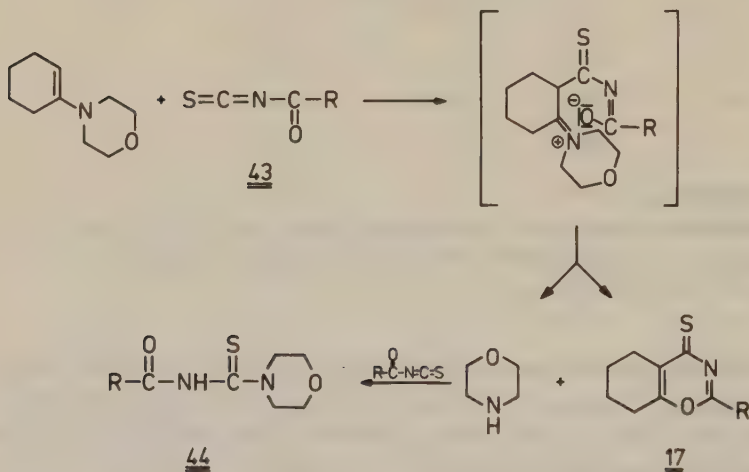
$h_S = 1,2$; $h_N = 1,2$.

An dieser Stelle muß betont werden, daß die durchgeführten Rechnungen nur zum Ziel hatten, eine mit experimentellen Methoden an anderen, vergleichbaren Systemen festgestellte Verschiebung der Spindichtevertelung zu untermauern, was auch befriedigend gelang.

III. 5.6 - Tetramethylen-3-aza-pyryliumsalze

1. Darstellung der 5.6 - Tetramethylen-3-aza-thiopyrone

S. Hünig und K. Hübner ¹²⁾ erhielten durch Reaktion von 1-Morpholino-cyclohexen-(1) und Benzoyl-isothiocyanat 43 (R = Ph) in Chloroform das 3-Aza-thiopyron-(4) 17.



Da ein Mol Benzoyl-isothiocyanat mit dem abgespaltenen Morpholin zu 44 weiterreagiert, erhöht ein Molverhältnis Enamin zu Senföl wie 1:2 die Ausbeute von 17 um 100 % ¹²⁾.

Die Synthese der in Tabelle 12 aufgeführten 3-Aza-thiopyrone 17 erfolgte in der oben angegebenen Weise.

Bei der Umsetzung von p-tert.-Butyl-benzoyl-isothiocyanat mit 1-Morpholino-cyclohexen-(1) konnte nur das Produkt 44 (R = p-tert.-Butyl-phenyl) erhalten werden.

Versuche, 1-Morpholino-cyclohexen-(1) und Benzoyl-isocyanat zum 3-Aza-pyron-(4), dem Sauerstoffanalogon zu 17, umzu-

setzen, blieben ohne Erfolg.

Tabelle 12

Dargestellte 3-Aza-thiopyrone 17.

	R
a	Phenyl ¹²⁾
b	3.5-Di-tert.-butyl-phenyl
c	tert.-Butyl

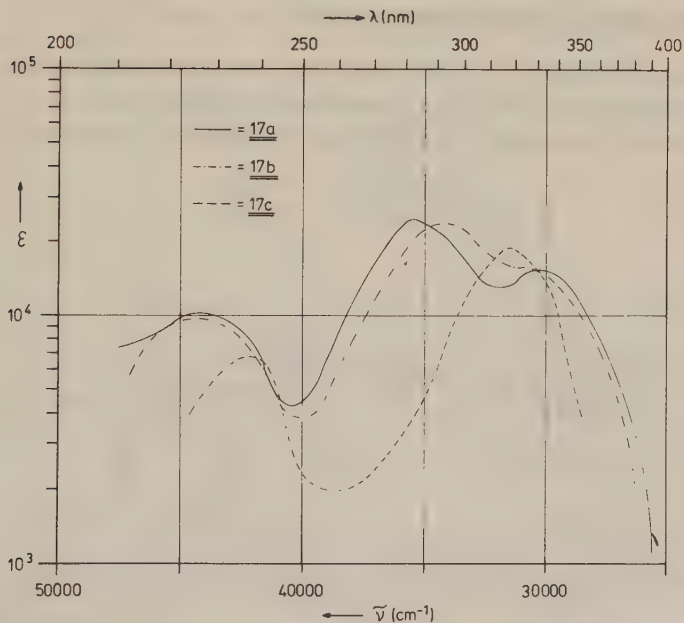


Abbildung 18

UV-Spektren von 17 a, b und c

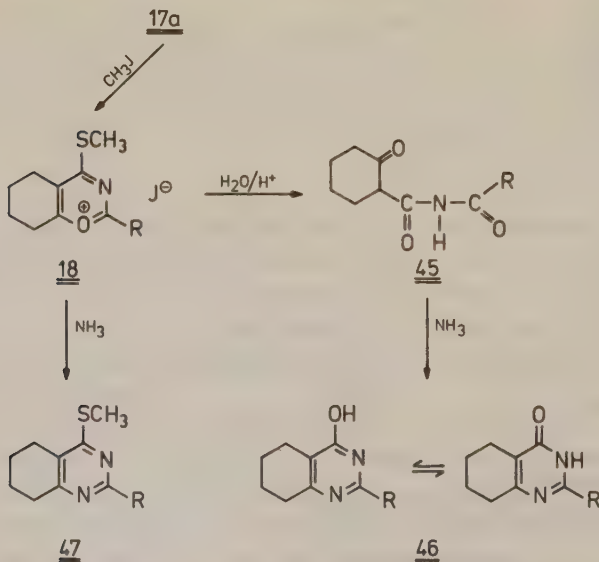
	a	b	c
$\lambda_{\max}(\text{nm})$	329 ; 282 ; 225	330 ; 293 ; 224	319 ; 237
$\log \epsilon$	4,20; 4,38; 4,01	4,19; 4,37; 3,96	4,28; 3,83

Die UV-Spektren wurden in abs. Acetonitril aufgenommen. Die tert. Butylgruppe im 3-Aza-thiopyron 17 c bewirkt im Vergleich zu den Verbindungen 17 a und 17 b eine hypsochrome Verschiebung des längstwelligsten Absorptionsmaximums von 10 bzw. 11 nm.

2. Reaktionen der 5.6 - Tetramethylen-3-aza-thiopyrone-(4)

2.1 Umsetzung mit Alkylierungsmitteln

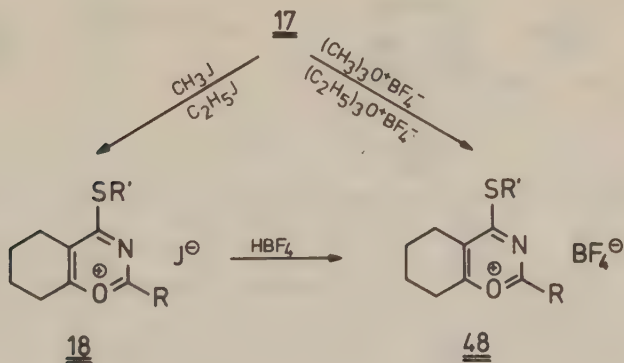
Hünig und Hübner ¹²⁾ erhielten aus dem 3-Aza-thiopyron 17 a mit Methyljodid das 3-Aza-pyryliumsalz 18 (s.S. 5). 18 stellt eine gegen Wasser recht instabile Verbindung dar.



Unter Ringaufspaltung bildet sich Methylmercaptan und das Cyclohexanon-2-carbonsäurebenzamid 45, welches durch Behandeln mit wäßrigem Ammoniak in das Pyrimidinderivat 46 übergeht. Bei der direkten Umsetzung von 18 mit wäßrigem Ammoniak entsteht das Pyrimidin 47 unter Erhaltung der Methylmercaptogruppe ¹²⁾.

In Analogie zu der von S.Hünig und K. Hübner ¹²⁾ durchgeführten Reaktion erfolgte die Umsetzung der 5.6 - Tetramethylen-3-aza-thiopyrone 17 a-c mit den Alkylierungsmitteln Methyl- und Äthyljodid, sowie Trimethyl- und Triäthyl-oxonium-tetrafluoroborat in Aceton oder Chloroform.

Die hergestellten Jodide 18 konnten mit ätherischer HBF_4 in Aceton in die beständigeren Salze 48 übergeführt werden. Sie waren mit denen auf direktem Wege hergestellten identisch.



Die Identifizierung der Salze erfolgte an den Tetrafluoroboraten 48.

Tabelle 13 gibt einen Ueberblick über die synthetisierten 3-Aza-pyryliumsalze 48.

Tabelle 13

Dargestellte 3-Aza-pyryliumsalze 48.

	R	R'
a	Phenyl	CH ₃
b	3.5-Di-tert.-butyl-phenyl	CH ₃
c	tert.-Butyl	CH ₃
d	Phenyl	C ₂ H ₅
e	3.5-Di-tert.-butyl-phenyl	C ₂ H ₅

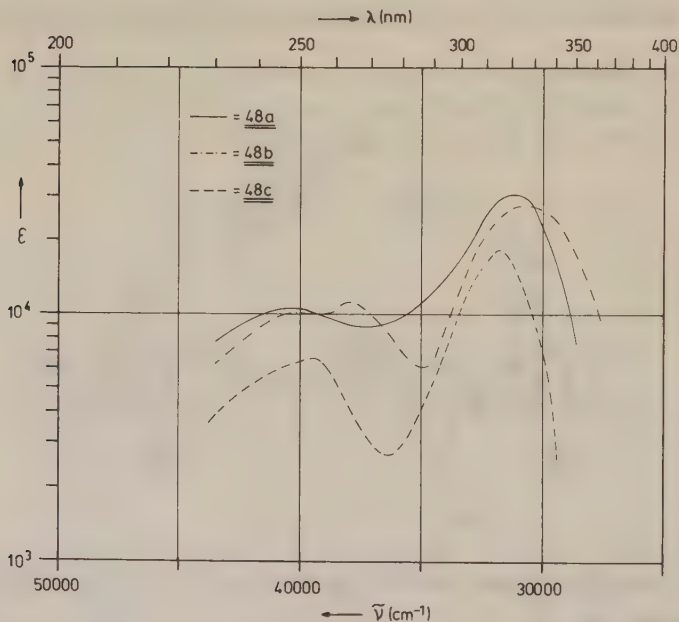


Abbildung 19

UV-Spektren von 48 a, b und c

	a	b	c
$\lambda_{\max}(\text{nm})$	320 ; 247	324 ; 264	315 ; 254
$\log \epsilon$	4,49; 4,03	4,45; 4,07	4,27; 3,87

Die 3-Aza-pyryliumsalze 48 zeigen im Vergleich zu den 3-Aza-pyryliumsalzen 25 (s.S. 23) aufgrund des verkürzten π -Systems eine hypsochrome Verschiebung von fast 100 nm.

Wie oben beschrieben, konnten bei der Umsetzung der 3-Aza-thiopyrone 17 mit Trityltetrafluoroborat in abs. Aceton die 3-Aza-pyryliumsalze 49 dargestellt werden.

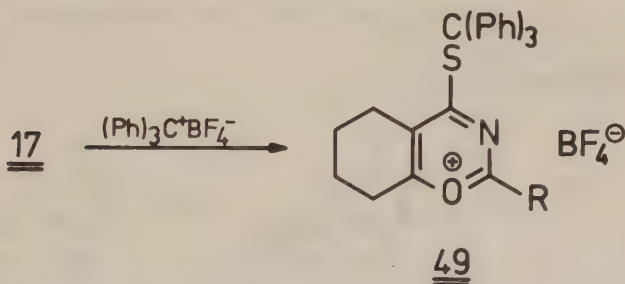


Tabelle 14

Dargestellte 3-Aza-pyryliumsalze 49

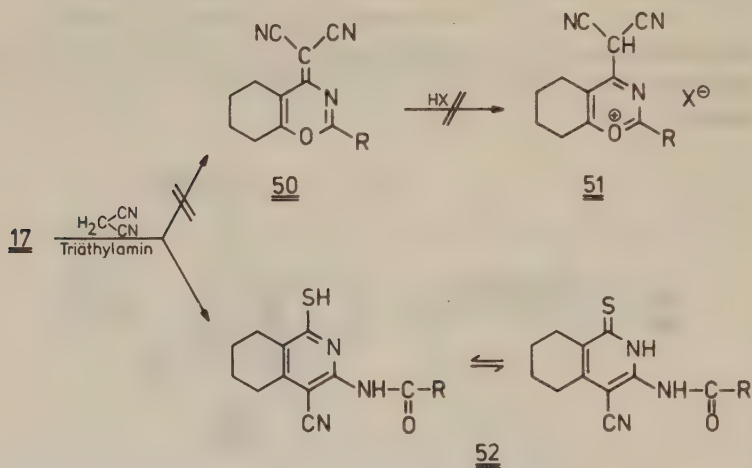
	R
a	Phenyl
b	3.5-Di-tert.-butyl-phenyl
c	tert.-Butyl

49 b konnte nicht in sauberer Form isoliert werden.

2.2 Umsetzung mit Malonsäuredinitril

M. Ohta und H. Kato ⁴⁸⁾ erhielten durch Reaktion von 2.6 - Dimethyl-4-thiopyron mit Malonsäuredinitril ein Derivat des 4H-Pyrans.

Analog erfolgte die Umsetzung von 17 mit Malonsäuredinitril und Triäthylamin in abs. Acetonitril.



Es konnte aber nicht das 4H-3-Aza- γ -pyranderivat 50 erhalten werden, aus dem die Synthese der 3-Aza-pyryliumsalze vom Typ 51 hätte möglich sein sollen, sondern das 5.6.7.8 - Tetrahydro-isochinolin 52.

Zu ähnlichen Ergebnissen kam R.R. Schmidt ¹⁴⁾ bei der Umsetzung von 4-Methylmercapto-2-aryl-5.6-tetramethylen-3-aza-pyryliumjodiden mit Malonsäuredinitril und Triäthylamin in abs. Acetonitril.

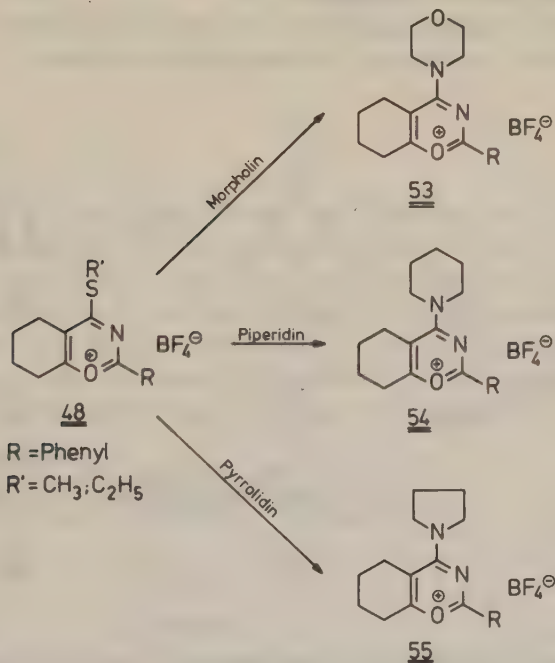
Die Identifizierung der Verbindungen 52 erfolgte durch NMR-, IR- und Massenspektren sowie durch C,H,N-Analysen.

Bei der Umsetzung von 17 mit Cyanessigsäureäthylester und Acetylaceton wurden unter den oben beschriebenen Bedingungen nur die Ausgangssubstanzen isoliert.

2.3 Umsetzung mit Aminen

Aus Untersuchungen an Pyryliumsalzen ist bekannt, daß γ -ständige Methoxyl- und Methylmercaptogruppen sehr leicht durch andere nucleophile Gruppen ausgetauscht werden können (49) (50) (51).

Analog zu diesen Reaktionen erfolgte die Umsetzung der 3-Aza-pyryliumsalze 48 a und d mit Morpholin, Piperidin und Pyrrolidin zu den 3-Aza-pyryliumsalzen 53, 54 und 55.



Ein Unterschied zwischen der Methylmercapto- und der Äthylmercaptogruppe hinsichtlich der Reaktivität konnte dabei nicht festgestellt werden.

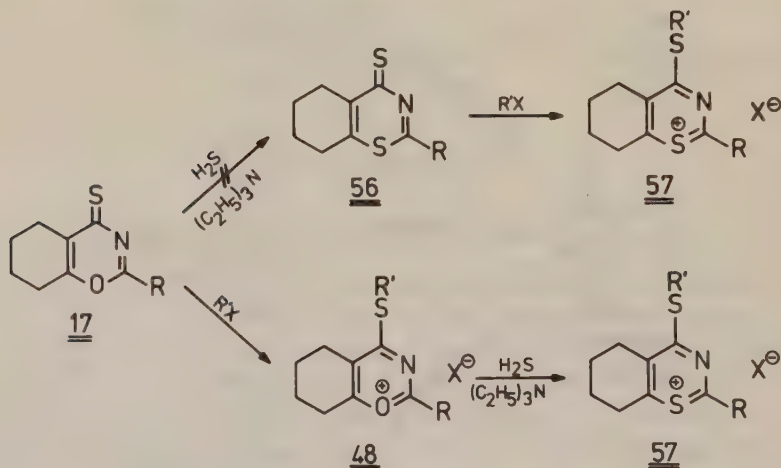
Die Umsetzungen erfolgten in siedendem Aceton.

Die Identifizierung der Salze 53, 54 und 55 erfolgte ebenfalls durch NMR-, IR- und Massenspektren sowie durch C,H,N-Analysen.

3. Darstellung von 5.6 - Tetramethylen-3-aza-thiapyryliumsalzen

F. Arndt ⁵²⁾ ersetzte im 2.6 - Diphenyl-4-thiopyron mit Kaliumhydrogensulfid das heterocyclisch gebundene Sauerstoffatom durch Schwefel und erhielt in 50-proz. Ausbeute das 2.6 - Diphenyl-thia-thiopyron.

Beim Versuch, diese Methode auf die 3-Aza-thiopyrone 17 zu übertragen, konnte kein Erfolg erzielt werden.

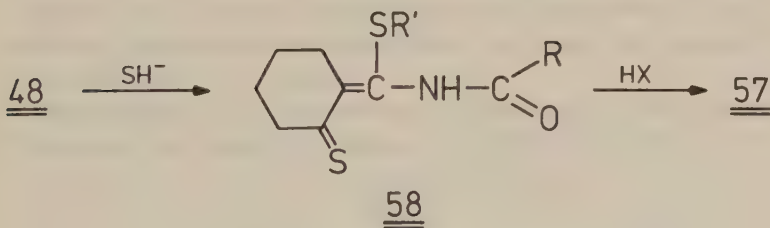


Damit schied eine mögliche Synthese der 3-Aza-thiapyryliumsalze 57 über die 3-Aza-thia-thiopyrone 56 aus.

In Analogie zur Darstellung der 3-Aza-thiapyryliumsalze 40 aus den 3-Aza-pyryliumsalzen 25 und 38 gelang jedoch die Synthese der Salze 57 aus den entsprechenden 3-Aza-pyryliumsalzen 48.

Zur Umsetzung von 48 mit Hydrosulfid wurde abs. Acetonitril bei 0 °C mit Schwefelwasserstoff gesättigt und mit äquimolaren Mengen Triäthylamin versetzt.

Der Angriff des Hydrosulfids erfolgt auch hier in 6-Stellung und führt zu den ringoffenen Verbindungen 58, die in Substanz isoliert werden können.



Die dehydratisierende Cyclisierung von 58 zu 57 konnte mit wasserfreier Perchlorsäure oder mit ätherischer HBF₄ vorgenommen werden, wobei die Perchlorate von 57 durch Umkristallisieren aus abs. Acetonitril in reinerer Form anfielen als die entsprechenden Tetrafluoroborate.

In Tabelle 15 sind die auf dem angegebenen Wege dargestellten 3-Aza-thiapyryliumperchlorate 57 aufgeführt.

Tabelle 15

Dargestellte 3-Aza-thiapyryliumsalze 57

	R	R'
a	Phenyl	CH ₃
b	Phenyl	C ₂ H ₅
c	3.5-Di-tert.-butyl-phenyl	CH ₃
d	3.5-Di-tert.-butyl-phenyl	C ₂ H ₅
e	tert.-Butyl	CH ₃

Die Salze 57 c und d konnten nicht rein und nur in geringer Ausbeute isoliert werden. Ihr Vorliegen wurde jedoch ESR-spektroskopisch nachgewiesen.

Die Salze 57 a und e zeigen gegenüber den sauerstoffanalogen Verbindungen 48 a und c bathochrome Verschiebungen der längstwelligsten UV-Absorption um 32 bzw. 14 nm.

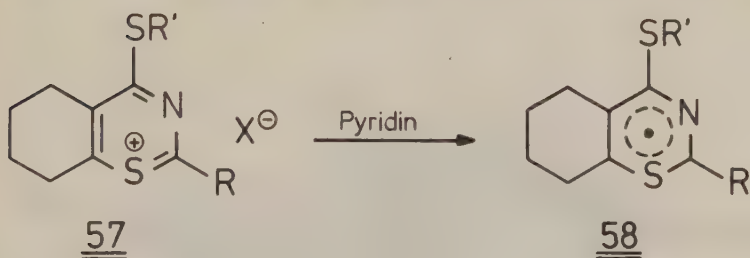
4. Reduktion von 2.4-substituierten-5.6-Tetramethylen-3-aza-pyrylium- und thiapyryliumsalzen

Im Gegensatz zu den 3-Aza-pyryliumsalzen 25 ließen sich die hergestellten 5.6 - Tetramethylen-3-aza-pyryliumsalze nicht zu stabilen, nachweisbaren Radikalen reduzieren.

Bei der Reduktion der Salze 49 a,b und c mit Na-Pb-Legierung in HMPT entstand das Triphenylmethyl, wie ESR-spektroskopisch nachgewiesen wurde.

Die geringe Stabilität dieser Radikale ist durch die Verkürzung des π -Elektronensystems im Vergleich zu den Radikalen aus 25 bedingt. Derselbe Effekt wurde schon beim Versuch, Radikale durch Reduktion der Salze 38 nachzuweisen, beobachtet und erörtert.

Die Reduktion der 3-Aza-thiapyryliumsalze 57 a-d zu nachweisbaren Radikalen gelang mit Pyridin in Benzol.



Die Spektren der so dargestellten Radikale 58 sind in den Abbildungen 20-23 wiedergegeben.

Im Falle der Verbindung 57 e versagte die Reduktion mit Pyridin. Offensichtlich wird hier durch den +I-Effekt der tert.-Butylgruppe das Redoxpotential so weit herabgesetzt, daß Pyridin als Reduktionsmittel zu schwach ist.

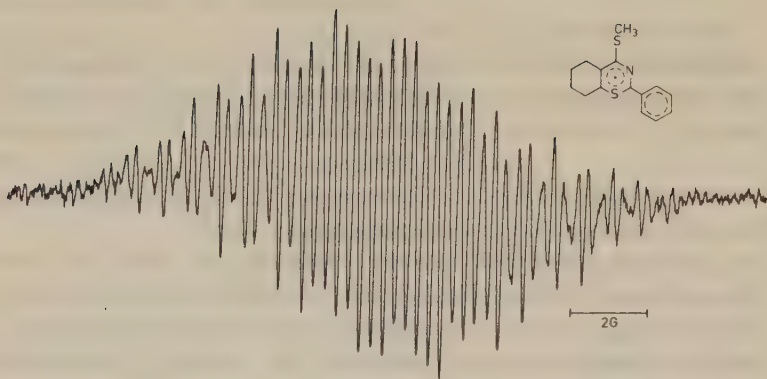


Abbildung 20

ESR-Spektrum des Neutralradikals aus 57 a.

Reduktion mit Pyridin in Benzol bei Raumtemperatur.

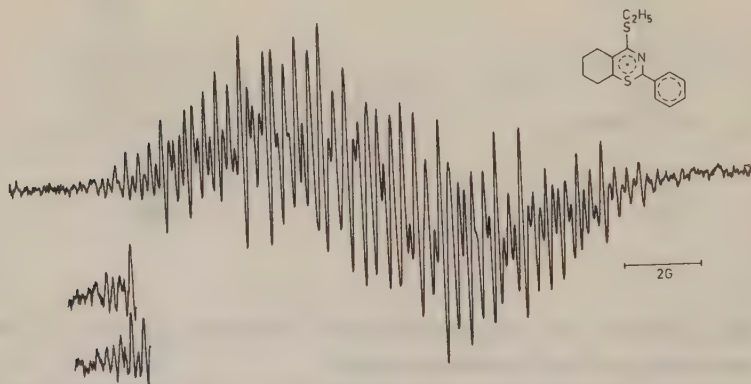


Abbildung 21

ESR-Spektrum des Neutralradikals aus 57 b.

Reduktion mit Pyridin in Benzol bei Raumtemperatur.

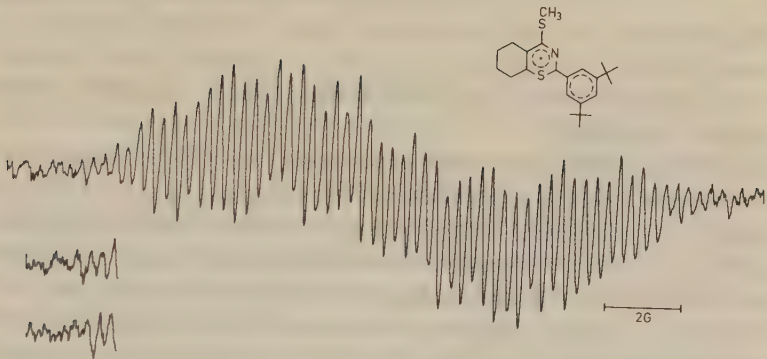


Abbildung 22

ESR-Spektrum des Neutralradikals aus 57 c.

Reduktion mit Pyridin in Benzol bei Raumtemperatur.

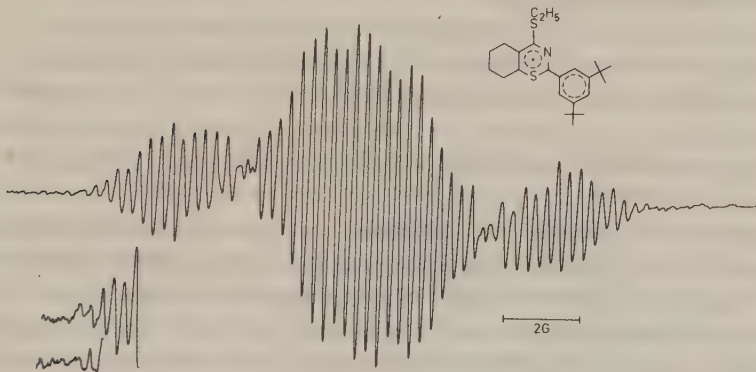


Abbildung 23

ESR-Spektrum des Neutralradikals aus 57 d.

Reduktion mit Pyridin in Benzol bei Raumtemperatur.

Mit stärkeren Reduktionsmitteln, wie Zn oder Alkalimetallen, konnte aber ebenfalls kein Radikal nachgewiesen werden.

Die Spektren der Radikale 58 a-d bestehen aus etwa 50 - 80 Linien mit einer Linienbreite von etwa 150 mG. Die äußersten Linien sind nicht immer genau zu bestimmen, da ein zu schlechtes Signal - Rausch - Verhältnis vorliegt.

Die Gesamtausdehnung beträgt ungefähr 14 - 17 G. Dabei ist auffallend, daß die Spektren der Radikale, die in 2-Stellung einen 3.5 - Di-tert.-butyl-phenyl - Substituenten tragen, eine um ca. 0,5 G kürzere Gesamtausdehnung haben als die der Spektren mit einem unsubstituierten Phenylkern in 2-Stellung. Dieses Ergebnis läßt den Schluß zu, daß die Protonenkopplungen des Phenylsubstituenten in 2-Stellung mit zur Hyperfeinaufspaltung beitragen, zumal die Kopplungen der o- und p-Protonen in der Regel zwei- bis dreimal größer sind als die der m-Protonen.

Die relativ große Zahl von Linien weist auf eine Wechselwirkung des freien Elektrons mit den Protonen der Alkylmercaptogruppe und mindestens auch mit den α -Protonen des Tetramethylenringes hin.

Der g-Faktor der Radikale 58 wurde zu 2,0053 bestimmt. Dieser im Vergleich zu den 3-Aza-thiapyrylen 41 höhere Wert zeigt, daß eine Wechselwirkung des freien Elektrons sowohl mit dem Schwefel im heterocyclischen Ring als auch mit dem der Alkylmercaptogruppe in 4-Stellung vorliegen muß.

Aufgrund der bisher vorliegenden experimentellen Ergebnisse kann eine Zuordnung von Kopplungskonstanten noch nicht vorgenommen werden, zumal für die äquatorial und axial angeordneten Protonen der α -Stellung und für die Protonen der β -Stellung des Tetramethylenringes unterschiedliche Kopplungen angenommen werden müssen.

5. Zusammenfassung der ESR-spektroskopischen Untersuchungen an 3-Aza-pyrylen sowie 3-Aza-thiaprylen und Vergleich mit Pyrylen und Thiaprylen

Unter reduktiven Bedingungen zeigen 3-Aza-pyrylium- und 3-Aza-thiapryliumsalze eine wesentlich geringere Stabilität als die entsprechenden Pyrylium- und Thiapryliumsalze.

Es gelang dennoch, aryl-substituierte 3-Aza-pyryliumsalze 25 und 3-Aza-thiapryliumsalze 40, sowie 5.6-Tetramethylen-3-aza-thiapryliumsalze 57 zu mehr oder weniger stabilen Radikalen zu reduzieren und deren ESR-Spektren aufzunehmen.

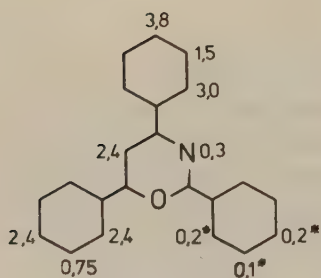
Es konnten keine Radikale aus den 3-Aza-pyryliumsalzen 38 mit aliphatischen und funktionellen Gruppen sowie aus den 5.6-Tetramethylen-3-aza-pyryliumsalzen 48, 49, 53, 54 und 55 durch Reduktion in einer Konzentration erhalten werden, die für die Aufnahme von ESR-Spektren mit aufgelöster Hyperfeinstruktur genügt hätte.

Mit Hilfe selektiv deuterierter Verbindungen und auf der Grundlage von MO-Berechnungen nach Hückel und McLachlan konnte eine Zuordnung der Kopplungskonstanten für das 2.4.6 - Triphenyl-3-aza-pyryl 36, dessen ESR-Spektrum eine hochaufgelöste Hyperfeinstruktur aufweist, vorgenommen werden.

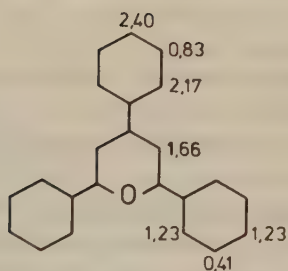
Auf Seite 74 sind die Kopplungskonstanten für das 2.4.6 - Triphenyl-3-aza-pyryl und für das 2.4.6 - Triphenyl-3-aza-thiapryl den von F.W. Steuber ³⁰⁾ ermittelten Kopplungskonstanten für das 2.4.6 - Triphenyl-pyryl und das 2.4.6 - Triphenyl-thiapryl gegenübergestellt ^{*)}.

Das Stickstoffatom in 3-Stellung des 3-Aza-pyryls bewirkt im Vergleich zum Pyryl eine weitreichende Veränderung der Spindichteverteilung.

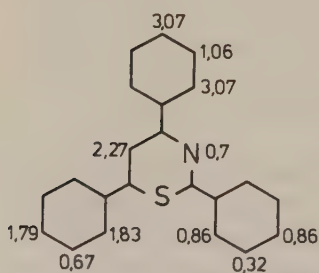
Die Spindichten im Pyryl sind in den Phenylkernen der 2- und 6-Stellung gleich groß, aber kleiner als die des Phenylrings in 4-Stellung. Die Protonen des Zentralrings



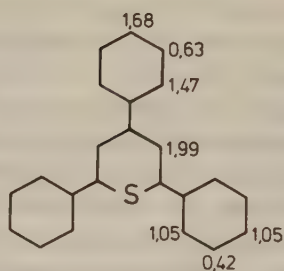
$$g = 2,0031 \pm 0,0001$$



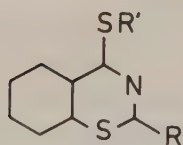
$$g = 2,0031 \pm 0,0001$$



$$g = 2,0040 \pm 0,0001$$



$$g = 2,0041$$



$$g = 2,0053$$

*) Die Kopplungskonstanten für das 2.4.6 - Triphenyl-3-aza-thiapyrrol sind berechnet (s.S. 53)
Q-Werte wie beim 3-Aza-pyrrol

weisen gleich große Kopplungskonstanten auf.

Im 3-Aza-pyryl wird eine drastische Abnahme der Spindichte im Phenylkern der 2-Stellung gefunden. Die Spindichten der Ringe in 4- und 6-Stellung sind größer als im Pyryl. Das Proton des Zentralringes hat eine größere Kopplung, während die des Stickstoffs sehr klein ist.

Beide Systeme haben jedoch die größte Spindichte im Substituenten in 4-Stellung.

Beim Uebergang vom Pyryl- zum Thiapyrylssystem nimmt die Spindichte in den peripheren Ringen ab, während sie im zentralen Ring größer wird.

Der gleiche Effekt tritt beim Uebergang vom 3-Aza-pyryl- zum 3-Aza-thiapyrylssystem auf.

Die ermittelten g-Faktoren beider Systeme stimmen überein und deuten damit auch auf eine geringe Wechselwirkung des freien Elektrons mit dem Stickstoffkern im 3-Aza-pyryl-system hin.

Mit steigender Anzahl von Schwefelatomen im Radikal, mit denen das freie Elektron in Wechselwirkung steht, steigt der Wert des g-Faktors an.

Wie die Pyryle und Thiapyryle stellen auch die 3-Aza-pyryle und -thiapyryle heterocyclische Neutralradikale mit delokalisiertem Elektron dar. Die Zahl der π -Elektronen ist dabei in der Regel um eins größer als die der π -Elektronenzentren.

Der Ersatz einer CH-Gruppe im Pyryl und Thiapyryl durch das Heteroatom Stickstoff hat eine durchgreifende Veränderung der Spindichteverteilung zur Folge.

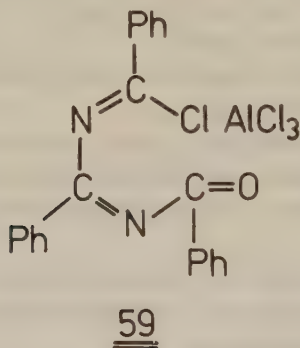
Offensichtlich hat der Stickstoff wegen seiner größeren Elektronegativität eine spinabstoßende Wirkung.

Dieser Effekt verstärkt den Einfluß des elektronegativen Sauerstoffs, der im Pyryl im Vergleich zum Benzolanionradikal zu beobachten ist ⁶⁾, und zu einer Spindichteerhöhung in den Substituenten in 4- und 6-Stellung führt.

IV. 3.5-Diaza-pyryliumsalze

1. Darstellung

P. Eitner und F. Krafft ³⁾ setzten Benzoylchlorid und Benzonitril in Gegenwart von Aluminiumchlorid um und schrieben der entstandenen Komplexverbindung die Struktur 59 zu.



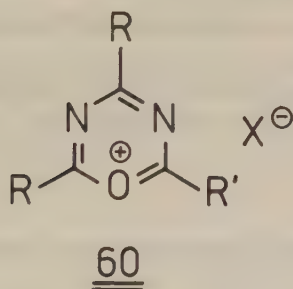
H. Meerwein, P. Laasch, R. Mersch und J. Spille ⁵³⁾ dehnten diese Reaktion allgemein auf Säurechloride, Nitrile und elektrophile Metallchloride aus.

Für die Komplexverbindungen, in denen ein Verhältnis Säurechlorid zu Nitril wie 1:2 vorliegt, wurde von H. Meerwein et al. ⁵³⁾ ein reversibler Uebergang in ein Oxoniumsalz diskutiert.



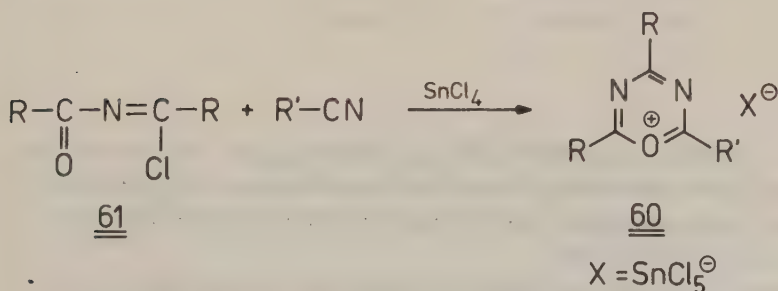
Die zum Teil relative Beständigkeit der Salze wurde der durch obige Formeln zum Ausdruck gebrachten Resonanzstabilisierung zugeschrieben.

R.R. Schmidt führte die allgemeine Bevorzugung des Verhältnisses Säurechlorid zu Nitril wie 1:2 auf eine Stabilisierung durch Ausbildung eines "quasi - aromatischen" heterocyclischen Sechsringes der Struktur 60 zurück und machte den



Vorschlag, diese Verbindungen in Analogie zu den 3-Azapyryliumsalzen als 3.5-Diaza-pyryliumsalze zu bezeichnen.

Einen weiteren Weg zur Darstellung von 60 eröffnete R.R. Schmidt ²⁾ durch die Umsetzung von N-Aroyl-aoylimidchloriden 61 mit aromatischen Nitrilen und Zinn-tetrachlorid.



Die bei der Darstellung zunächst anfallenden Pentachlorostannate können in wenig abs. Acetonitril mit Natriumperchlorat oder ätherischer HBF_4 in die entsprechenden Perchlorate ²⁾ oder die Tetrafluoroborate übergeführt werden.

Auf den oben angeführten, bisher einzig bekannten Synthesewegen, ist nur die Darstellung aryl-substituierter 3.5-Diaza-pyryliumsalze möglich.

Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden die Tetrafluoroborate hergestellt.

Die durch Umsetzung von aromatischen Säurechloriden mit aromatischen Nitrilen und Zinntetrachlorid über die Pentachlorostannate dargestellten 3.5-Diaza-pyrylium-tetrafluoroborate sind in Tabelle 16 aufgeführt.

Tabelle 16

Dargestellte 3.5-Diaza-pyrylium-tetrafluoroborate 60

	R	R'
a	Phenyl	Phenyl
b	p-Anisyl	p-Anisyl
c	p-Chlor-phenyl	p-Chlor-phenyl
d	Thienyl-(2)	Thienyl-(2)
e	Thienyl-(2)	p-Anisyl
f	Thienyl-(2)	Phenyl

Die 3.5-Diaza-pyryliumsalze 60 zeigen unter massenspektroskopischen Bedingungen eine noch geringere Stabilität als die 3-Aza-pyryliumsalze 25. Der M^+ -Peak des Kations trat in keinem Falle auf.

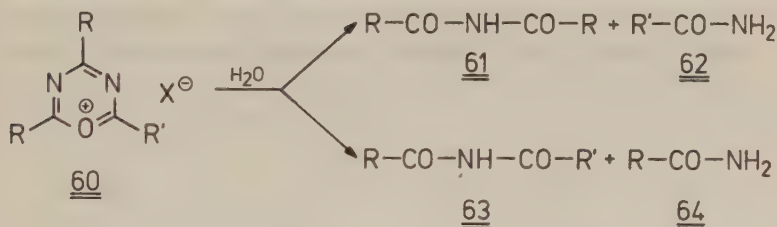
Dagegen konnten die charakteristischen Bruchstücke R-CN ,

R'-CN, R-CO und R'-CO als die Peaks mit der höchsten Intensität beobachtet werden.

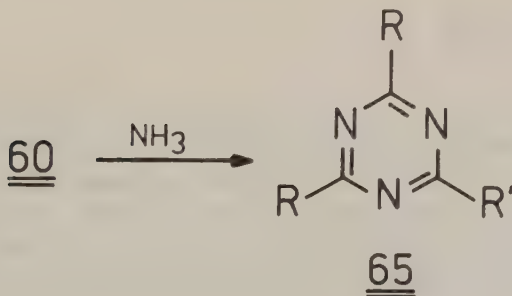
Ein vergleichbarer Befund ergab sich bei der Aufnahme der UV-Spektren. Bei allen untersuchten 3.5-Diaza-pyryliumsalzen nahm während der Messung - selbst unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß - die Konzentration kontinuierlich ab.

2. Reaktionen der 3.5-Diaza-pyryliumsalze

Bei der vorsichtigen Hydrolyse der Salze 60 werden neben den Diacylamiden 61 und 63 annähernd äquimolare Mengen der Amide 62 und 64 erhalten ²⁾.



Die Umsetzung von 60 mit konz. Ammoniak liefert in sehr guten Ausbeuten die entsprechenden Triaryl-s-triazine 65 ²⁾³⁾.



Schon früher hatten F. Krafft und A. von Hansen ⁵⁴⁾ die Bildung von s-Triazinen 65 beim Erhitzen von Arylnitrilen mit Säurechloriden und Aluminiumchlorid festgestellt, aber nicht die Herkunft des dritten Stickstoffatoms erklären können.

H. Meerwein et al. ⁵³⁾ beobachteten bei der thermischen Spaltung der von ihnen dargestellten Salze einen Austausch der funktionellen Gruppen zwischen Nitril und Säurechlorid und erklärten damit die von F. Krafft und A. von Hansen gemachte Beobachtung der Bildung von s-Triazinen.

R.R. Schmidt ²⁾ führte neben den beiden Umsetzungen mit NH_3 und H_2O Reaktionen an 3.5-Diaza-pyryliumsalzen mit Basen durch. Stets erfolgte dabei Abspaltung von Benzamid und Stabilisierung des Bruchstückes durch erneuten Ring-schluß.

3. Reduktion von 3.5-Diaza-pyryliumsalzen

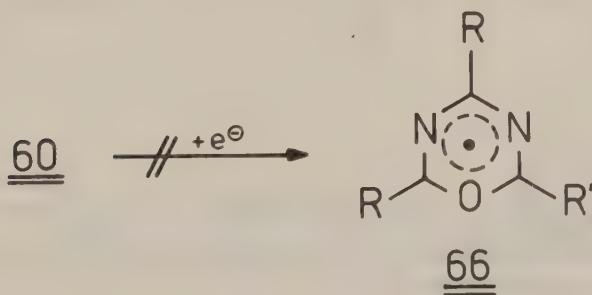
Ein Vergleich der Systeme 3-Aza-pyryl und Pyryl ergab eine signifikante Veränderung der Spindichtevertellung durch das Stickstoffatom des 3-Aza-pyryls.

Es erschien nun interessant, stabile 3.5-Diaza-pyryle herzustellen und zu untersuchen, welche Veränderung der Spindichtevertellung durch die beiden Stickstoffatome in 3- und 5-Stellung hervorgerufen wird.

Bei den Versuchen, durch Reduktion der Salze 60 stabile 3.5-Diaza-pyryle darzustellen, traten die gleichen Schwierigkeiten auf wie bei der Darstellung der 3-Aza-pyryle.

Da bei Anwesenheit auch nur geringer Spuren von Wasser Hydrolyse eintrat, waren auch hier sehr sorgfältig getrocknete Lösungsmittel erforderlich.

Alle schon bei der Darstellung der 3-Aza-pyryle beschriebenen Reduktionsmethoden in verschiedenen Lösungsmitteln und verschiedenen Lösungsmittelgemischen führten jedoch in keinem Fall zu nachweisbaren 3.5-Diaza-pyrylen 66.



Vielmehr konnten in einigen Fällen aus den vermutlich zunächst gebildeten 3.5-Diaza-pyrylen entstandene Sekundär-radikale nachgewiesen werden.

Diese unter reduktiven Bedingungen gefundene geringe Stabilität des 3.5-Diaza-pyryl - Ringes steht im Einklang mit der unter massenspektroskopischen Bedingungen gemachten Beobachtung.

3.1 Reduktion mit Zn in Nitrilen und Mg in DMF

Die Reduktion der 3.5-Diaza-pyryliumsalze 60 mit Zinkstaub in Acetonitril führte unabhängig von den eingesetzten Salzen zu Radikalen, deren ESR-Spektren alle aus sieben äquidistanten Linien der relativen Intensitäten 1:3:6:7:6:3:1 bestehen.

Der Linienabstand beträgt 6,5-6,75 G bei einer Linienbreite von 1,0 G.

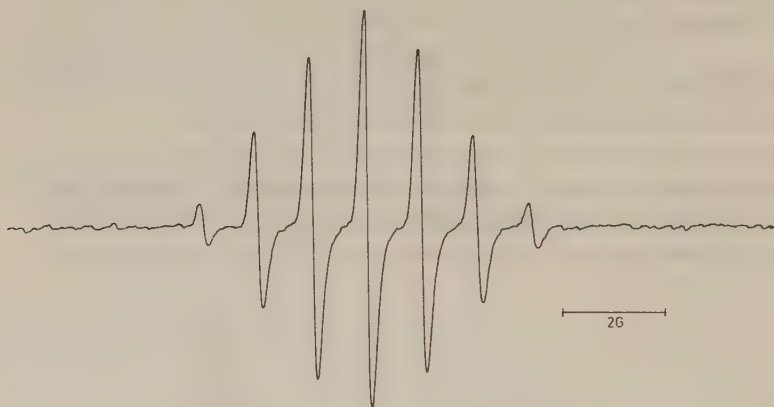


Abbildung 24

ESR-Spektrum durch Umsetzung der Salze 60 mit Zn in Acetonitril bei Raumtemperatur

Die Konzentration der paramagnetischen Verbindungen erreicht nach etwa 10 Minuten vom Zeitpunkt des Zusammenfügens der Reaktionspartner ein Maximum. Nach 20-30 Minuten ist kein ESR-Signal mehr nachzuweisen.

Zu sieben äquidistanten Linien mit dem oben angeführten Intensitätsverhältnis können nur drei äquivalente Kerne mit dem Kernspin $I = 1$, in diesem Falle nur drei Stickstoff-

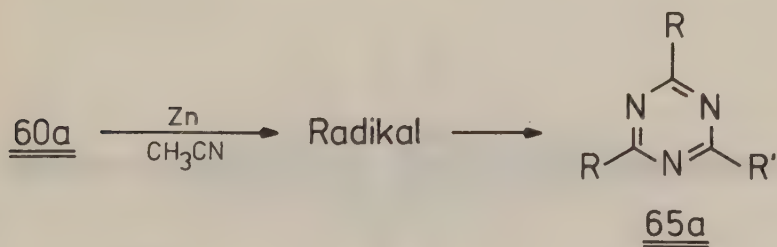
atome, Anlaß geben.

Da F. Krafft und A. von Hansen ⁵⁴⁾ sowie H. Meerwein et al. ⁵³⁾ (s.S. 80) die Bildung von s-Triazinen durch Austausch der funktionellen Gruppen zwischen Nitril und Säurechlorid unter anderen Bedingungen beobachtet hatten, lag die Vermutung nahe, daß auch bei der Reduktion s-Triazine entstehen.

Die präparative Durchführung der Reduktion von 60 a mit Zinkstaub in abs. Acetonitril lieferte das Triphenyl-s-triazin 65 a ³⁾.

Die Reduktion der Salze 60 mit Zinkstaub in Propionitril oder Pivalonitril führte ebenfalls zur Bildung von Radikalen, deren ESR-Spektren mit denen der in Acetonitril erhaltenen identisch sind.

Da nur ein Radikal nachzuweisen war, wenn alle drei Komponenten vorlagen - 3.5-Diaza-pyryliumsalze, Zinkstaub und eines der angegebenen Lösungsmittel - , muß angenommen werden, daß das primär gebildete 3.5-Diaza-pyryl über eine Radikalspezies, die nur ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann, mit dem Lösungsmittel zu s-Triazinen weiterreagiert.



Die Reduktion des 3.5-Diaza-pyryliumsalzes 60 a mit Zn in Trideuteroacetonitril führt zu einer radikalischen Zwischenstufe, dessen ESR-Spektrum Abb. 25 zeigt.

Bei der Reduktion mit Mg-Pulver in DMF werden ebenfalls

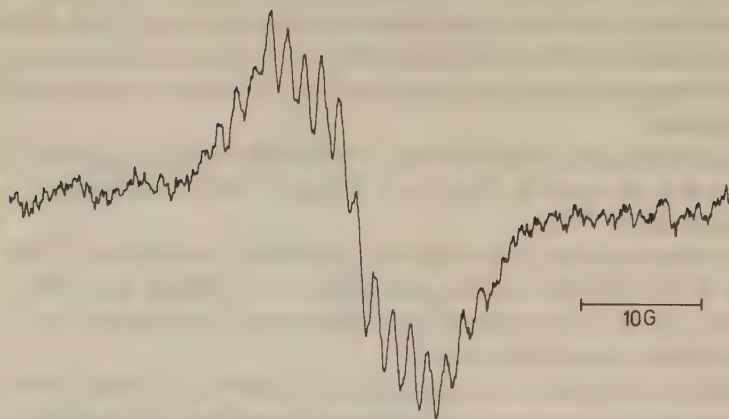


Abbildung 25

ESR-Spektrum des Radikals durch Umsetzung von $\underline{60}$ a mit Zinkstaub in Trideuteroacetonitril bei Raumtemperatur

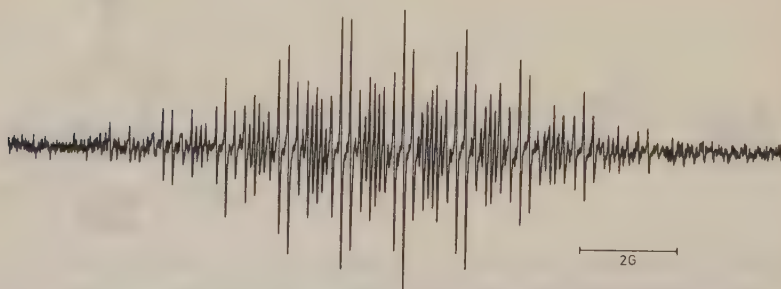


Abbildung 26

ESR-Spektrum des Radikals durch Umsetzung von $\underline{60}$ a mit Mg in DMF bei Raumtemperatur

über Radikale die entsprechenden s-Triazine erhalten. Die Spektren der intermediär auftretenden Radikale in DMF (Abb. 26) sind unabhängig von den Substituenten identisch, aber wie das bei der Reduktion in Trideuteroacetoneitril erhaltene verschieden von denen, die bei der Reduktion in den oben angeführten Nitrilen erhalten werden.

Damit kann eine mögliche Deutung der zwischenzeitlich auftretenden paramagnetischen Verbindungen als Anion-Radikale der s-Triazine ausgeschlossen werden.

Ueber die Konstitution der gebildeten Radikale können noch keine weiteren Aussagen gemacht werden. Es muß jedoch aufgrund der vorliegenden Ergebnisse eine Umsetzung der primär entstehenden 3.5-Diaza-pyryle mit den Lösungsmitteln unter Erhaltung der Radikalfunktion und nachfolgender Reaktion zu s-Triazinen angenommen werden.

3.2 Spindichteverteilung im 2,4,6 - Triphenyl-3,5-diaza-pyryl und Vergleich mit den Systemen 3-Aza-pyryl und Pyryl

Um eine Vorstellung von der Größenordnung der Kopplungskonstanten im 2,4,6 - Triphenyl-3,5-diaza-pyryl zu erhalten, wurden MO-Berechnungen nach dem Verfahren von Hückel und Melachian ³⁶⁾ mit den beim entsprechenden 3-Aza-pyryl verwendeten Parametern durchgeführt.

Abbildung 27 zeigt die so nach Melachian berechneten Spindichten und Abbildung 28 die daraus nach McConnell mit $Q_N^N = -27$ G und $Q_{C-H}^N = -32$ G, den Werten, die auch beim 3-Aza-pyryl verwendet wurden, berechneten Kopplungskonstanten.

Wie aus den Abbildungen 27 und 28 hervorgeht, sind die Phenyl-Substituenten in 2- und 6-Stellung äquivalent.

Der Vergleich der Kopplungen des 3,5-Diaza-pyryls mit denen des entsprechenden Pyryls (Abb. 10) zeigt, daß die Spindichten der Phenylkerne in 2- und 6-Stellung sowie die des Zentralringes kleiner und die des Kernes in 4-Stellung größer sind.

Im Vergleich zum 3-Aza-pyryl sind die Spindichten im Phenylkern in 4-Stellung größer. In den Phenyl-substituenten in 2- und 6-Stellung sind die Spindichten gleich groß, wobei sie im Phenylkern in 2-Position größer und im Ring in 6-Position kleiner als im 3-Aza-pyryl sind.

Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den Beobachtungen der spinabstoßenden Wirkung des Sauerstoffs und des Stickstoffs, die sowohl beim Pyryl als auch beim 3-Aza-pyryl gemacht wurden, welche zu einer noch größeren Spindichte im Phenylring der 4-Position führt.

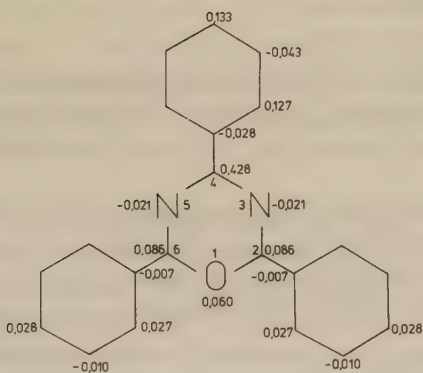


Abbildung 27

Nach McLachlan berechnete Spindichten des 2.4.6 -
Triphenyl-3.5-diaza-pyrlys

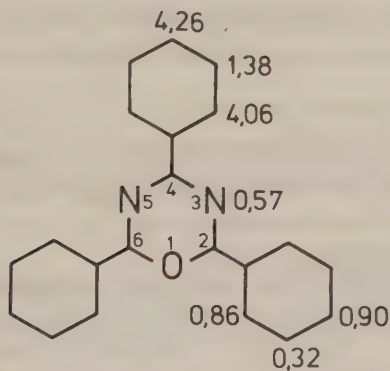


Abbildung 28

Aus berechneten Spindichten nach McConnell ermittelte
Kopplungskonstanten a^H und a^N

V. Zusammenfassung

1. 3-Aza-pyrylium- und 3-Aza-thiapryliumsalze konnten unter geeigneten Bedingungen zum ersten Male zu Neutralradikalen, den 3-Aza-pyrylen und den 3-Aza-thiaprylen reduziert werden.

Im Vergleich zu den entsprechenden Pyrylium- und Thiapyryliumsalzen sind die azalogen Verbindungen unter reduktiven Bedingungen wesentlich instabiler. Aus den 3-Aza-pyryliumsalzen 38 mit aliphatischen Substituenten und mit funktionellen Gruppen, sowie aus den 5.6-Tetramethylen-3-aza-pyryliumsalzen 48, 49, 53, 54 und 55 konnten die Radikale nicht in einer Konzentration erhalten werden, die für die Aufnahme von ESR-Spektren mit aufgelöster HFS ausgereicht hätte.

Es gelang jedoch, die hochaufgelösten ESR-Spektren von arylsubstituierten 3-Aza-pyrylen und 3-Aza-thiaprylen, sowie von 5.6-Tetramethylen-3-aza-thiaprylen aufzunehmen.

2. Um interpretierbare ESR-Spektren zu erhalten, wurden geeignet substituierte und selektiv deuterierte Derivate dargestellt.
3. Mit Hilfe der ESR-spektroskopischen Ergebnisse und auf der Grundlage von MO-Berechnungen nach Hückel und McLachlan konnten die Kopplungskonstanten im 2.4.6 - Triphenyl-3-azapyryl 36 zugeordnet werden.
Das Stickstoffatom im 3-Aza-pyryl verursacht im Vergleich zum Pyryl eine erhebliche Veränderung der Spindichteverteilung.

4. Für die Kopplungskonstanten im 3-Aza-pyryl - System wurde eine Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel gefunden. Dieser Effekt muß aufgrund der ESR-spektroskopischen Befunde dem Heteroatom Stickstoff zugeschrieben werden.

5. Beim Uebergang vom 3-Aza-pyryl- zum 3-Aza-thiapyryl-System ergeben sich keine prinzipiellen Aenderungen.
Die Erhöhung der Spindichte im zentralen Ring, verbunden mit einer Erniedrigung der Spindichte in den Substituenten, entspricht den Beobachtungen beim Uebergang vom Pyryl- zum Thiapyryl-System.
6. Die ermittelten g-Faktoren der 3-Aza-pyryle und 3-Aza-thiapyryle stimmen mit denen der entsprechenden Pyryle und Thiapyryle überein und zeigen so in Uebereinstimmung mit den experimentellen Befunden eine geringe Spindichte am Stickstoff an.
7. Aus den 5.6-Tetramethylen-3-aza-thiopyronen 17 wurden mit Alkylierungsmitteln die 3-Aza-pyryliumsalze 48 und 49 dargestellt. Die Reaktion mit Malonsäuredinitril führt zu Isochinolin-Derivaten.
Durch Umsetzung der 3-Aza-pyryliumsalze 48 a und d mit Aminen wurden die Salze 53, 54 und 55 hergestellt.
Die Darstellung der 3-Aza-thiapyryliumsalze 57 gelang auf bekanntem Wege durch Umsetzung der entsprechenden 3-Aza-pyryliumsalze mit Hydrosulfid.
8. Durch Komproportionierung konnte das bisher nur in Tetrahydrofuran bei -78°C dargestellte Oxazinyl-Anion 35 in Pyridin bei Raumtemperatur als stabile Spezies nachgewiesen werden.
9. 3.5-Diaza-pyryle konnten ESR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Die Reduktion der Salze 60 führte über die offenbar sehr instabilen Diaza-pyryle und eine andere, nachweisbare Radikalspezies in stickstoffhaltigen Lösungsmitteln zu den entsprechenden s-Triazinen.
Mit Hilfe von MO-Berechnungen, insbesondere nach dem Verfahren von McLachlan, konnten jedoch Aussagen über die Spindichteverteilung im 3.5-Diaza-pyryl-System gemacht werden.

VI. Experimenteller Teil

1. Vorbemerkungen

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Heizmikroskop der Firma C. Reichert, Wien, bestimmt und sind unkorrigiert.

Elementaranalysen wurden von der Abteilung "Routine-Analytik" des Fachbereichs Chemie, Marburg, ausgeführt.

Die Aufnahme der Spektren erfolgte an folgenden Geräten:

UV/VIS : Beckmann Acta III

NMR : Varian T-60 und XL-100

MS : Atlas CH-7

IR : Perkin-Elmer 157 und 457

ESR : Varian EE 9 und EE 12

Die Simulation der ESR-Spektren wurde mit dem Spectro-System 100 der Firma Varian durchgeführt.

2. Erzeugung der Radikale

Zur Darstellung der 3-Aza-pyryle wurden im oberen Teil ein wenig verjüngte ESR-Röhrchen benutzt. Im unteren Teil des Röhrchens wurde eine etwa 10^{-3} m Lösung des Salzes im betreffenden Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch vorgelegt. Oberhalb der Verjüngungsstelle befand sich das Reduktionsmittel in einem Aluminiumschiffchen. Nach gründlichem Entgasen der Probe mit doppelt nachgereinigtem Stickstoff wurde das Röhrchen zugeschmolzen. Kurz vor der Messung wurden durch Umschütteln der Probe die Komponenten vermischt.

Proben mit polaren Lösungsmitteln wurden in gleicher Weise angesetzt. Die ESR-Röhrchen bestanden dann jedoch im unteren Teil aus einer Kapillare mit einem Innendurchmesser von nur etwa 1,4 mm.

Zur Herstellung der 3-Aza-thiapyryle wurden ESR-Doppelröhrchen verwendet. In einem Schenkel befand sich das entsprechende Salz in Benzol und im anderen Schenkel Pyridin. Die Proben wurden, wie oben beschrieben, durch Entgasen mit Stickstoff von Sauerstoff befreit und abgeschmolzen.

Vor der Messung wurde soviel Pyridin in den Schenkel mit dem Salz übergeführt, bis das Radikal in ausreichender Konzentration entstand.

3. Darstellung der Chalkone 32 ²³⁾

Eine Mischung aus äquimolaren Mengen NaOH, Aldehyd und Methylketon in Aethanol und Wasser wurden bei 15-30 °C ca. 4 Stunden gerührt. Die zunächst anfallenden öligen Produkte kristallisierten über Nacht im Eisschrank. Anschließend wurde abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und aus Aethanol umkristallisiert.

32 k ⁵⁵⁾ wurde 10 Stunden unter Rückfluß erhitzt.

Tabelle 17

Hergestellte Chalkone 32

32	Fp. °C (Ausb. % d.Th.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen	
			C	H
a			ber.	23)
			gef.	
b	55-56	C ₁₈ H ₇ D ₅ O	ber. 84,50	5,67
	(44)	(213,2)	gef. 84,58	5,65
c	56-58	C ₁₈ H ₇ D ₅ O	ber. 84,50	5,67
	(71)	(213,2)	gef. 84,44	5,66
d	57-59	C ₁₈ H ₂ D ₁₀ O	ber. 82,60	5,55
	(86)	(218,2)	gef. 83,24	5,79
e	96-97	C ₁₈ H ₁₄ O	ber. 86,45	6,35
	(96)	(222,2)	gef. 86,23	6,29
f	97-98	C ₁₈ H ₂₀ O	ber. 86,32	7,63
	(83)	(264,4)	gef. 86,29	7,58
g	98-99	C ₂₃ H ₂₈ O	ber. 86,20	8,81
	(80)	(320,5)	gef. 86,07	8,76
h	60-62	C ₂₃ H ₂₈ O	ber. 86,20	8,81
	(89)	(320,5)	gef. 86,14	8,86
i	99-101	C ₁₈ H ₁₅ D ₅ O	ber. 84,72	7,63
	(45)	(269,4)	gef. 84,72	7,40
k ⁵⁵⁾				

Die in Tabelle 17 (S.92) angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die eingesetzten Mengen Methylketon.

4. Darstellung der β -Halogenketone 33

In eine Lösung von 104 g des Chalkons 32 a in 400 ml Eisessig wurde unter Rühren und Kühlen mit einem Eisbad bei 0-10 °C trockenes HCl eingeleitet.

Nach etwa 15 Minuten erstarrte das Reaktionsgemisch zu einem kristallinen Brei. Dieser wurde abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und zweimal aus Aethanol umkristallisiert. Es kann ebenfalls aus Aether umkristallisiert werden.

Ausbeute: 104 g (85 %)

Fp.: 110-112 °C; Lit. 120 °C ²⁴⁾

Analog wurden die Verbindungen 33 b - k hergestellt, 33 k jedoch in Benzol mit trockenem HBr.

In Abhängigkeit vom eingesetzten Chalkon betrug die Reaktionszeit zwischen 15 Minuten und 2 Stunden.

Die Absorption der Carbonylgruppen erfolgt zwischen 1675 und 1685 cm⁻¹.

Tabelle 18

Hergestellte β -Halogenketone 33

33	Fp. °C (Ausb. % d.Th.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen		
			C	H	
a	110-112	C ₁₅ H ₁₃ OC1	ber.	73,62	5,35
	(85)	(244,73)	gef.	73,83	5,33
b	116-119	C ₁₅ H ₉ D ₅ OC1	ber.	72,15	5,24
	(74)	(249,73)	gef.	72,33	5,22
c	109-118	C ₁₅ H ₉ D ₅ OC1	ber.	72,15	5,24
	(68)	(249,73)	gef.	72,21	5,19
d	114-115	C ₁₅ H ₃ D ₁₀ OC1	ber.	70,75	5,11
	(75)	(254,65)	gef.	71,03	5,07
e	91-93	C ₁₆ H ₁₅ OC1	ber.	74,27	5,84
	(56)	(258,76)	gef.	74,48	5,70
f	66 Zers.	C ₁₅ H ₂₁ OC1	ber.	75,86	7,04
	(66)	(300,84)	gef.	76,66	6,99
g	75 Zers.	C ₂₃ H ₂ OC1	ber.	77,40	8,19
	(63)	(356,9)	gef.	77,44	8,04
h	58 Zers.	C ₂₃ H ₂ OC1	ber.	77,40	8,19
	(36)	(356,9)	gef.	79,19	8,36
i	60 Zers.	C ₁₅ H ₁₆ D ₅ OC1	ber.	74,62	6,92
	(59)	(305,8)	gef.	75,02	6,82
k	75-76	C ₁₁ H ₂₀ OBBr	ber.	53,23	8,12
	(65)	(248,2)	gef.	53,14	8,24

5. Darstellung der 4H-1.3-Oxaziniumsalze 23 ²⁾

Zur Darstellung der Salze 23 wurden äquimolare Mengen des betreffenden β -Halogenketons 33 und Nitrils in wenig abs. Chloroform mit Zinntetrachlorid versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, das Reaktionsprodukt abfiltriert und mit abs. Chloroform gewaschen.

Da die meisten der hergestellten Salze sehr hygroskopisch waren, wurden sie sofort zu den entsprechenden 4H-1.3-Oxazinen umgesetzt.

6. Darstellung der 4H-1.3-Oxazine 24 ²⁾

Die Salze 23 wurden portionsweise in konz. Ammoniak eingetragen. Anschließend wurde 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, das Reaktionsprodukt abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und zweimal aus Aethanol umkristallisiert.

Tabelle 19

Hergestellte 4H-1.3-Oxazine 24

	Fp. °C	Summenformel	Analysen			
24	(Ausb. % d.Th.)	(Mol.-Gew.)	C	H	N	
a	107-108 (87)	C ₂₂ H ₁₇ NO (311,38)	ber.			14)
			gef.			
b	107 (57)	C ₂₂ H ₁₂ D ₅ NO (316,38)	ber.	83,52	5,42	4,43
			gef.	83,68	5,35	4,27
c	106-107 (55)	C ₂₂ H ₁₂ D ₅ NO (316,38)	ber.	83,52	5,42	4,43
			gef.	82,95	5,27	4,23
d	108-109 (31)	C ₂₂ H ₇ D ₁₀ NO (321,38)	ber.	82,20	5,33	4,36
			gef.	82,32	5,34	4,04
e	114-115 (7)	C ₂₃ H ₁₉ NO (325,41)	ber.	84,90	5,89	4,30
			gef.	84,89	5,82	4,05
f	135-136 (33)	C ₃₀ H ₃₃ NO (423,6)	ber.	85,06	7,85	3,31
			gef.	84,74	7,83	3,05
g	151-152 (21)	C ₃₀ H ₃₃ NO (423,6)	ber.	85,06	7,85	3,31
			gef.	84,33	7,68	3,46
h	106-107 (36)	C ₃₀ H ₃₃ NO (423,6)	ber.	85,06	7,85	3,31
			gef.	85,04	7,94	3,41
i	112-113 (76)	C ₂₀ H ₁₅ NOS (317,41)	ber.	75,68	4,76	4,41
			gef.	75,78	4,52	4,48
k	113-114 (60)	C ₂₀ H ₅ D ₁₀ NOS (327,41)	ber.	73,37	4,62	4,28
			gef.	73,56	4,64	4,62
l	122-123 (78)	C ₂₃ H ₁₉ NO ₂ (341,41)	ber.	80,91	5,61	4,10
			gef.	80,94	5,44	4,21

7. Darstellung der 3-Aza-pyrylium-tetrafluoroborate 25

2,3 g 24 a (7,39 mMol) wurden in 40 ml abs. Acetonitril unter Rühren mit 2,43 g Trityltetrafluoroborat (7,39 mMol) bei Raumtemperatur versetzt. Es wurde noch eine halbe Stunde gerührt, auf 0 °C abgekühlt, das Reaktionsprodukt abfiltriert und mit abs. Acetonitril sowie abs. Aether gewaschen. Aus der Mutterlauge konnten nach Zusatz von abs. Aether noch 0,5 g Produkt isoliert werden.

Ausbeute: 1,5 g (51 %) hellgelbe Kristalle.

Fp.: 225-265 °C unter Zersetzung

Analog wurden die Verbindungen 25 b-l (s. Tabelle 20) hergestellt.

Die Schmelzpunkte der 3-Aza-pyrylium-tetrafluoroborate sind sehr unscharf und wenig charakteristisch. In allen Fällen trat eine Zersetzung ein.

Die charakteristische Absorptionsbande für das BF₄-Anion liegt im Bereich von 1000-1100 cm⁻¹.

8. Darstellung der 3-Aza-pyrylium-perchlorate 38

Die 3-Aza-pyryliumsalze 38 a-c wurden nach der Vorschrift von R.R. Schmidt ¹⁹⁾, die β-Acylamino-vinyl-carbonyl - Verbindungen 29 nach Precht ⁵⁶⁾ und Benary ⁵⁷⁾ hergestellt, jedoch in abs. Pyridin ¹⁹⁾.

Tabelle 20

Hergestellte 3-Aza-pyrylium-tetrafluoroborate 25

25	Zers. °C (Ausb. % d.Th.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen		
			C	H	N
a	225-265 (51)	$C_{22}H_{16}NOBF_4$ (397,2)	ber. 66,53 gef. 66,55	4,06 3,91	3,53 3,47
b	Ab 180 (65)	$C_{22}H_{11}D_5NOBF_4$ (402,2)	ber. 65,70 gef. 65,81	4,01 3,98	3,48 3,48
c	Ab 180 (79)	$C_{22}H_{11}D_5NOBF_4$ (402,2)	ber. 65,70 gef. 67,26	4,01 4,24	3,48 3,67
d	Ab 180 (33)	$C_{22}H_6D_{10}NOBF_4$ (407,2)	ber. 64,89 gef. 64,69	3,96 3,89	3,44 3,48
e	Ab 170 (61)	$C_{23}H_{18}NOBF_4$ (411,22)	ber. 67,18 gef. 66,72	4,41 4,18	3,41 3,52
f	125-140 (46)	$C_{30}H_{32}NOBF_4$ (509,41)	ber. 70,73 gef. 70,73	6,33 6,47	2,75 3,00
g	199-203 (37)	$C_{30}H_{32}NOBF_4$ (509,41)	ber. gef.		+)
h	150-182 (59)	$C_{30}H_{32}NOBF_4$ (509,41)	ber. 70,73 gef. 71,48	6,33 6,38	2,75 2,70
i	193-220 (26)	$C_{20}H_{14}NOSBF_4$ (403,23)	ber. 59,57 gef. 59,51	3,50 3,40	3,47 3,55
k	195-212 (76)	$C_{20}H_4D_{10}NOSBF_4$ (413,23)	ber. 58,13 gef. 58,19	3,42 3,30	3,39 3,45
l	Ab 180 (94)	$C_{23}H_{18}NO_2BF_4$ (427,22)	ber. 64,66 gef. 64,37	4,25 4,19	3,28 3,37

+) 25 g konnte nicht in analysenreiner Form isoliert werden.

9. Darstellung der 3-Aza-thiapyryliumsalze 40

Die Synthese der Salze 40 erfolgte nach dem Eintopfverfahren von R.R. Schmidt ⁴⁾ aus den Verbindungen 25 a,b,i,k und 38 a.

Tabelle 21

Hergestellte 3-Aza-thiapyrylium-perchlorate 40

40	Fp. °C (Ausb. % d.Th.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen		
			C	H	N
a	280-282 (40)	C ₂₂ H ₁₆ NSClO ₄ (425,9)	ber. gef.		4)
b	287-288 (17)	C ₂₂ H ₁₁ D ₅ NSClO ₄ (430,9)	ber. gef.	61,32 61,85	3,74 3,65 3,25 3,24
i	281-282 (42)	C ₂₀ H ₁₄ NS ₂ ClO ₄ (431,93)	ber. gef.	55,62 55,63	3,27 3,25 3,24 3,42
k	273-274 (9)	C ₂₀ H ₄ D ₁₀ NS ₂ ClO ₄ (441,93)	ber. gef.	54,36 54,25	3,19 3,21 3,17 3,26

1 4)

10. Darstellung von 5.6-Tetramethylen-3-aza-thiopyronen 17

Die Verbindungen 17 a, b und c wurden analog dem von Hünig und Hübner ¹²⁾ angegebenen Verfahren hergestellt (s. Tabelle 22 S. 100).

Tabelle 22

Hergestellte 5.6-Tetramethylen-3-aza-thiopyrone-(4)

17	Fp. °C (Ausb. % d.Th.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen			
			C	H	N	
a	198-199 (43)	C ₁₄ H ₁₃ NOS (243,3)	ber.			12)
			gef.			
b	184-185 (14)	C ₂₂ H ₂₉ NOS (355,55)	ber.	74,32	8,22	3,94
			gef.	74,42	8,43	4,28
c	185 Zers. (21)	C ₁₂ H ₁₇ NOS (223,34)	ber.	64,53	7,67	6,27
			gef.	64,74	7,64	6,51

11. Darstellung der 5.6-Tetramethylen-3-aza-pyryliumsalze 48

Zur siedenden Lösung von 3,66 g 17 a (5 mMol) in 45 ml abs. Aceton wurden portionsweise 3,54 g (8 mMol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat gegeben. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch eine halbe Stunde unter Rückfluß erhitzt.

Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 0 °C abgekühlt und mit ca. 40 ml Aether versetzt. Das Produkt wurde abfiltriert und mit abs. Aether gewaschen.

Ausbeute: 4,5 g (87 %) rosa Kristalle

Zersetzung ab 162 °C

Analog wurden die Salze 48 b und c hergestellt.

Die Verbindungen 48 d und e wurden in der oben angegebenen Weise mit Triäthyloxoniumtetrafluoroborat dargestellt.

Zur Herstellung der Tetrafluoroborate 48 aus den nach Hünig und Hübner ¹²⁾ dargestellten Jodiden wurden äquimolare Mengen der entsprechenden 3-Aza-pyrylium-jodide und 54 %ige ätherische HBF₄ in abs. Aceton bei Raumtemperatur umgesetzt.

Tabelle 23

Hergestellte 5.6-Tetramethylen-3-aza-pyrylium-tetrafluoroborate 48

48	Zers. °C (Ausb. % d.Th.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen			
				C	H	N
a	162	$C_{15}H_{16}NOSBF_4$	ber.	52,19	4,67	4,06
	(87)	(345,19)	gef.	51,93	4,50	3,92
b	160	$C_{23}H_{32}NOSBF_4$	ber.	60,40	7,05	3,06
	(29)	(457,4)	gef.	60,45	6,94	3,21
c	105	$C_{13}H_{20}NOSBF_4$	ber.	48,02	6,20	4,31
	(82)	(325,19)	gef.	47,97	6,18	4,30
d	150	$C_{16}H_{18}NOSBF_4$	ber.	53,50	5,05	3,90
	(70)	(359,22)	gef.	53,72	5,19	4,06
e	115	$C_{24}H_{34}NOSBF_4$	ber.	61,15	7,27	2,97
	(85)	(471,43)	gef.	61,34	7,42	3,38

12. Darstellung der 5.6-Tetramethylen-3-aza-pyryliumsalze 49

Zur siedenden Lösung von 1,22 g (5 mMol) des 5.6-Tetramethylen-3-aza-thiopyrons-(4) in 15 ml abs. Aceton wurden 2,64 g (8 mMol) Trityltetrafluoroborat gegeben.

Es wurde anschließend noch eine halbe Stunde unter Rückfluß erhitzt, auf 0 °C abgekühlt, das Reaktionsprodukt abfiltriert und mit wenig abs. Aether gewaschen.

Ausbeute: 2 g (70 %) gelbliche Kristalle

Zersetzung: 140-145 °C

Analog wurden die Verbindungen 49 b und c hergestellt (s. Tabelle 24)

Tabelle 24

Hergestellte 5.6-Tetramethylen-3-aza-pyrylium-tetrafluoroborate 49

49	Zers. °C (Ausb. % d.Th.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen		
			C	H	N
a	140-145	C ₃₃ H ₂₆ NOSBF ₄	ber. 69,11	4,92	2,44
	(70)	(573,48)	gef. 68,70	4,87	2,43
b	140	C ₄₁ H ₄₄ NOSBF ₄	ber.		+) 2,44
	(66)	(685,70)	gef.		
c	150	C ₃₀ H ₃₂ NOSBF ₄	ber. 66,55	5,96	2,59
	(89)	(541,48)	gef. 67,28	5,95	2,86

+) 49 b konnte nicht in analysenreiner Form isoliert werden.

13. 3-Benzoylamino-1-mercapto-4-cyan-5.6.7.8-tetrahydro-iso-
chinolin 52 a

1,22 g des 5.6-Tetramethylen-3-aza-thiopyrons-(4) 17 a (5 mMol) und 0,33 g Malonsäuredinitril (5 mMol) wurden in 20 ml abs. Acetonitril bei Raumtemperatur tropfenweise mit 0,5 g Triäthylamin (5 mMol) versetzt.

Es wurde noch eine Stunde gerührt, auf 0 °C abgekühlt, das Produkt abfiltriert und mit wenig abs. Acetonitril und abs. Aether gewaschen.

Es wurde aus DMF umkristallisiert.

Ausbeute: 1,3 g (84 %) orangene Kristalle.

Analog erfolgte die Darstellung der gelben Verbindung 52 b.

Tabelle 25

Umsetzung von 17 a und c mit Malonsäuredinitril zu 52 a und b.

52	R	Fp. °C	M ⁺	Summenformel	Analysen			
		(Ausb.%)			(Mol.-Gew.)	C	H	N
a	Ph	252-253	309	C ₁₇ H ₁₅ OSN ₃ (309,4)	ber.	66,00	4,89	13,58
		(84)			gef.	65,61	4,92	13,75
b	+	274-275	289	C ₁₅ H ₁₃ OSN ₃ (289,41)	ber.	62,25	6,62	14,52
		(86)			gef.	62,24	6,75	14,80

14. 5.6-Tetramethylen-4-piperidiny1-(1)-2-phenyl-3-aza-pyrylium-tetrafluoroborat 54

5,39 g des 3-Aza-pyryliumsalzes 48 d (15 mMol) und 1,28 g Piperidin (15 mMol) wurden in 30 ml abs. Aceton eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen auf 0 °C setzte sich das Produkt kristallin ab. Es wurde abfiltriert und aus abs. Acetonitril umkristallisiert.

Ausbeute: 1,5 g (26 %) braungelbe Kristalle

Analog wurden die Salze 53 und 55 mit Morpholin und Pyrrolidin hergestellt.

Statt 48 d konnte auch 48 a eingesetzt werden.

Tabelle 26

Hergestellte 3-Aza-pyryliumsalze 53, 54 und 55

	Fp. °C (Ausb.%)	M ⁺	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen		
				C	H	N
53	263-265 (36)	297	C ₁₈ H ₂₁ N ₂ O ₂ BF ₄ (384,20)	ber.	56,27	5,51
				gef.	55,83	5,38
54	206-208 (26)	295	C ₁₉ H ₂₃ N ₂ OBF ₄ (382,23)	ber.	59,70	6,06
				gef.	59,51	6,01
55	238-239 (19)	281	C ₁₈ H ₁₇ N ₂ OBF ₄ (368,2)	ber.	58,72	5,75
				gef.	58,13	5,73

15. Darstellung der 5.6-Tetramethylen-3-aza-thiapyrylium-perchlorate 57

Die Synthese der Salze 57 erfolgte nach dem Eintopfverfahren von R.R. Schmidt ⁴⁾ aus den entsprechenden 3-Azapyryliumsalzen. Es wurde aus Acetonitril umkristallisiert.

Tabelle 27

57	Zers. °C (Ausb. %)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen		
			C	H	N
a	210-216	C ₁₅ H ₁₆ NS ₂ ClO ₄	ber. 48,19	4,31	3,75
	(15)	(373,90)	gef. 48,38	4,30	3,72
b	172-190	C ₁₆ H ₁₈ NS ₂ ClO ₄	ber. 49,54	4,68	3,61
	(70)	(387,92)	gef. 49,87	4,64	3,81
c					+))
d					+))
e	190	C ₁₃ H ₂₀ NS ₂ ClO ₄	ber. 44,12	5,70	3,96
	(11)	(353,90)	gef. 44,93	5,66	4,54

+) Die Verbindungen 57 c und 57 d konnten nur in sehr geringer Ausbeute und nicht sauber isoliert werden.

16. Darstellung der 3.5-Diaza-pyryliumsalze 60

Die 3.5-Diaza-pyrylium-pentachlorostannate wurden nach R.R. Schmidt ²⁾ durch Umsetzung von äquimolaren Mengen Arylnitril und Zinntetrachlorid mit einem ca. zweifachen Ueberschuß an Aroylchlorid hergestellt.

Die entsprechenden Tetrafluoroborate 60 (Tabelle 27) wurden durch Umsetzung der Pentachlorostannate in möglichst wenig abs. Acetonitril mit der äquimolaren Menge ätherischer HBF₄ dargestellt.

Tabelle 27

Hergestellte 3.5-Diaza-pyrylium-tetrafluoroborate 60

60	Zers. °C (Ausb.%)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen			
			C	H	N	
a	105-118	C ₂₁ H ₁₅ N ₂ OBF ₄	ber.	63,34	3,80	7,04
	(76)	(398,19)	gef.	63,40	3,85	7,14
b	168-195	C ₂₄ H ₂₁ N ₂ O ₄ BF ₄	ber.	59,04	4,34	5,74
	(82)	(488,26)	gef.	57,11	4,07	5,43
c	80-138	C ₂₁ H ₁₂ N ₂ OCl ₃ BF ₄	ber.	50,29	2,41	5,59
	(92)	(501,53)	gef.	49,19	2,52	5,63
d	118-125	C ₁₅ H ₉ N ₂ OS ₃ BF ₄	ber.	43,28	2,18	6,73
	(98)	(416,28)	gef.	42,95	2,09	6,90
e	115-145	C ₁₈ H ₁₃ N ₂ S ₂ O ₂ BF ₄	ber.	49,11	2,98	6,36
	(65)	(440,27)	gef.	48,06	3,00	6,36
f	120-165	C ₁₇ H ₁₁ N ₂ S ₂ OBF ₄	ber.	49,77	2,70	6,83
	(45)	(410,25)	gef.	48,49	2,69	6,66

17. Darstellung des 2.4.6 - Triphenyl-s-triazins 65 a

3,98 g des 3.5-Diaza-pyrylium-tetrafluoroborates 60 a (10 mMol) wurden mit 0,65 g Zn (10 mMol) in 40 ml abs. Acetonitril eine halbe Stunde unter Rückfluß erhitzt. Die heiße Lösung wurde filtriert und zwei Tage in den Eis-schrank gestellt. Anschließend wurde das Produkt abfiltriert und mit abs. Acetonitril gewaschen.

Ausbeute: 0,3 g (9,7 %) farblose Kristalle.

Fp.: 234 °C

$M^+ = 309$ (massenspektroskopisch)

$C_{21}H_{15}N_3$	ber. C 81,50	H 4,90	N 13,60
(309,4)	gef. C 81,55	H 4,75	N 13,49

Das gleiche Ergebnis wird auch bei der Umsetzung von 60 a unter den oben beschriebenen Bedingungen in DMF mit Mg gefunden.

VII. Literaturverzeichnis

- 1) K. Dimroth, Angew. Chem. 72, 331 (1960)
W. Schroth, Z. Chem. 4, 281 (1964)
- 2) R.R. Schmidt, Chem. Ber. 98, 334 (1965)
- 3) P. Eitner u. F. Krafft, Ber. dtsh.chem. Ges. 25,
2267 (1892)
- 4) R.R. Schmidt u. D. Schwille, Chem. Ber. 102, 269 (1969)
- 5) A.T. Balaban, G. Mihai, C.D. Nenitzescu, Tetrahedron 18,
257 (1962)
- 6) E. Krumbholz, Dissertation Marburg, 1975
- 7) D. Farcasiu u. E. Gard, Tetrahedron (London) 24,
4741 (1968)
- 8) J.A. van Allan u. G.A. Reynolds, Tetrahedron Letters
25, 2047 (1969)
- 9) R.R. Schmidt, W.J.W. Mayer u. H.U. Wagner, Liebigs
Ann. Chem. 1973, 2010
- 10) R.R. Schmidt u. M. Dimmler, Chem. Ber. 108, 6 (1975)
- 11) R.R. Schmidt, D. Schwille, H. Wolf, Chem. Ber. 103,
2760 (1970)
- 12) S. Hünig u. K. Hübner, Chem. Ber. 95, 937 (1962)
- 13) M. Lora-Tamayo, R. Madronero, G.G. Munoz, H. Leipprand,
Chem. Ber. 97, 2234 (1964)
- 14) R.R. Schmidt, Chem. Ber. 98, 3892 (1965)
- 15) A. McKenzie, F. Barrow, J. Chem. Soc. (London)
119, 69 (1921)
- 16) R.L. McKee in A. Weissberger, The Chemistry of Hetero-
cyclic Compounds, Five- and Six-Membered Compounds
with Nitrogen and Oxygen, S. 341 ff., Verlag John
Wiley and Sons, New York-London 1962
- 17) H. Böhme, R. Bröse, A. Dick, F. Eiden, D. Schünemann,
Chem. Ber. 92, 1599 (1959)
- 18) R.R. Schmidt, Angew. Chem. 85, 235 (1973)
- 19) R.R. Schmidt, D. Schwille u. U. Sommer, Liebigs Ann.
Chem. 723, 111 (1969)
- 20) Aus Hexadeuterobenzol u. Acetylchlorid analog der
Vorschrift Organikum, 9. Auflage, S. 354 (1969)

- 21) M.G.J. Beets et al., Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 78, 582 (1959)
- 22) M.G.J. Beets, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 78, 576 (1959)
- 23) Organic Syntheses, Coll. Vol. 1, 78 (1941)
- 24) Vorländer, Mumme, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 1479 (1903)
- 25) Z. Eckstein u. T. Urbanski in A.R. Katritzky "Advances in Heterocyclic Chemistry", Bd. 2, S. 339, Academic Press, New York und London 1964
- 26) H.J. Gais, K. Hafner, Tetrahedron Letters 58, 5101 (1970)
- 27) D.H. Geske u. A.H. Maki, J. Amer. Chem. Soc. 82, 2671 (1960)
- 28) Uebersicht s. F. Gerson, "Hochauflösende ESR-Spektroskopie", Verlag Chemie, Weinheim, 1967, S. 16-22
- 29) Uebersicht s. N.L. Holy, Chem. Rev. 74, 243 (1974)
- 30) F.W. Steuber, Vortrag auf der Chemiedozententagung Hamburg, 3.-5.4. 1968
- 31) M. Farcasiu u. D. Farcasiu, Chem. Ber. 102, 2294 (1969)
- 32) E. Fermi, Z. Physik 60, 320 (1930)
A. Abragam u. M.H.L. Pryce, Proc. Roy. Soc. (London) A 205, 135 (1951)
- 33) J. Degani, L. Lunazzi u. G.F. Pedulli, Molecular Physics 14, Nr. 3, 217 (1968)
- 34) K. Dimroth, A. Berndt, F. Bär, R. Volland u. A. Schweig, Angew. Chem. 79, 69 (1967)
- 35) F. Schneider u. K. Möbius, Z. Naturforsch. 18 b, 1111 (1963)
- 36) A.D. McLachlan, Mol. Phys. 3, 233 (1960)
- 37) B.C. Gilbert, P. Hanson, R.O.C. Normann u. B.T. Sutcliffe, Chem. Comm. 161 (1966)
- 38) A. Streitwieser jr., "Molecular Orbital Theory", Wiley, New York 1961
- 39) H.M. McConnell, J. chem. Physics 24, 764 (1956)
- 40) H.S. Gutowsky, H. Kasumoto, T.H. Brown u. D.H. Anderson, J. chem. Physics 30, 860 (1959)
- 41) K. Scheffler u. H.B. Stegmann, "Elektronenspinresonanz", Springer-Verlag, Berlin, 1970, S. 126
- 42) H.B. Stegmann u. K. Scheffler, Chem. Ber. 101, 262 (1968)

- 43) J. Gendell, J.H. Freed u. G.K. Fraenkel, J. chem. Physics 37, 2832 (1962)
- 44) W.D. Phillips, F.C. Rowell u. S.J. Weissmann, J. chem. Physics 33, 626 (1960)
F.E. Stewart, M. Eisner u. W.R. Carper, ebenda 44, 2888 (1966)
- 45) J. Degani, L. Lunazzi, G.F. Pedulli, C. Vincenzi u. A. Mangini, Molecular Physics 18, Nr. 5, 613 (1970)
- 46) P.D. Sullivan, J. Am. Chem. Soc. 90, 3618 (1968)
- 47) H.C. Longuet-Higgins, Trans. Faraday Soc. 45, 173 (1949)
- 48) M. Ohta u. H. Kato, Bull. chem. Soc. Japan 32, 707 (1959)
- 49) R.M. Anker u. H.M. Cook, J. chem. Soc. (London) 1946, 117
- 50) L. King u. F. Ozog, J. org. Chemistry 20, 448 (1955)
- 51) J.A. Van Allan, G.A. Reynolds u. C.C. Petropoulos, J. Heterocycl. Chem. 9, 783 (1972)
- 52) F. Arndt, Revue de la Faculté de l'Univ. d'Istanbul A 13, 53 (1948)
- 53) H. Meerwein, P. Laasch, R. Mersch, J. Spille, Chem. Ber. 89, 209 (1956)
- 54) F. Krafft u. A. von Hansen, Ber. dtsh. chem. Ges. 22, 803 (1889)
- 55) W. Mach, Dissertation Marburg 1968
- 56) H. Precht, Ber. dtsh. chem. Ges. 11, 1193 (1878)
- 57) E. Benary, Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 3912 (1909), S. 3920

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. F.W. Steuber

danke ich herzlich für die Themenstellung,
seine großzügige Unterstützung und das mir
stets entgegengebrachte Wohlwollen.

Lebenslauf

Am 1. August 1941 wurde ich als Sohn des Berufsschullehrers Hermann Frische und dessen Ehefrau Martha Frische, geb. Baller, in Osnabrück geboren.

1948 - 1952 Volksschule in Osnabrück

1952 - 1958 Realschule in Osnabrück

1958 - 1961 Kaufmännische Lehre im Groß- und Außenhandel bei der BV-Aral AG

1961 - 1962 Grundwehrdienst in Bremen

1962 - 1965 Amtsgymnasium in Ibbenbüren, Reifeprüfung im März 1965

SS 1965 Studium der Fächer Germanistik und Geschichte an der Ruprecht-Karl-Universität Heidelberg

WS 1965/66 Beginn des Chemie-Studiums an der Philipps-Universität Marburg/L

Juli 1967 Diplom-Chemiker-Vorprüfung

Mai 1972 Diplom-Chemiker-Hauptprüfung

Sept. 1972-

Nov. 1973 Anfertigung der Diplom-Arbeit im Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg/L unter der Leitung von Prof. Dr. F. W. Steuber

Jan. 1974-

Jan. 1976 Anfertigung der vorliegenden Arbeit im Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg/L unter der Leitung von Prof. Dr. F. W. Steuber

Am 30.12.1969 heiratete ich die Lehrerin Anneliese Beermann. Unsere Töchter Martina und Susanne wurden am 25.6.1970 und am 28.9.1974 geboren

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Aurich, Dehnicke, Dimroth, Försterling, Kamke, Kirmse, Klamberg, Kuhn, Lorberth, Mahr, Musso, Nöth, Pfeil, Reichardt, Schäfer, G. Schmid, Schweig, Steuber, Stork, Seelig, Walcher, Witzel

